Über die Kondensation von β-p-Toloylpropionsäure und δ-Anisallaevulinsäure mit aromatischen Aldehyden und Phtalsäureanhydrid.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität zu
Göttingen : : : Vorgelegt von

Georg Heimbürger
aus St. Petersburg.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Göttingen 1914.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinem lieben Vater.

Vorliegende Arbeit wurde im Allgemeinen chemischen Institut zu Göttingen vom Juni 1912 bis Anfang März 1914 auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Borsche ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis Herrn Prof. Dr. W. Borsche für die mannigfaltigen wissenschaftlichen Anregungen und für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

A. Theoretischer Teil 1
B. Experimenteller Teil 26
I. Darstellung der Ausgangsmaterialien und einiger neuer Derivate derselben.
a) β-p-Toloylpropionsäure 26
β-p-toloylpropionsaures Äthyl 27
Kondensation der Säure mit Isatin zu einem Cinchoninsäurederivat 32
b) δ-Anisallaevulinsäure 28
δ-anisallaevulinsaures Äthyl 28
Phenylhydrazon des Esters 29
δ-Anisyllaevulinsäure 29
δ-anisyllaevulinsaures Äthyl 30
Phenylhydrazon des Esters 30
Versuch, ein inneres Anhydrid des Phenylhydrazons zu bilden 31
Versuch, δ-Anisallaevulinsäure mit Isatin zu kondensieren 31
II. 1-Benzal-3-tolyl-crotonlacton und verwandte Verbindungen.
a) 1-Benzal-3-tolyl-crotonlacton 33
α-Tolacyl-zimtsäure 33
α-Tolacyl-zimtsäure-methylester 34
Reduktion des 1-Benzal-3-tolylcrotonlactons . . . 35
α, β-Dibenzal-β-toloylpropionsäure 35
α-Tolacyl-hydrozimtsäure 36
b) 1-Anisal-3-tolylcrotonlacton 36
α-Tolacyl-p-metoxy-zimtsäure-methylester 37
c) 1-Cinnamal-3-tolyl-crotonlacton 38
Reduktion des Lactons 38
α-Cinnamal-β-toloyl-propionsäure 39
α-Cinnamal-β-toloyl-propionsäure-methylester . . . 40
Rückbildung des 1-Cinnamal-3-tolylcrotonlactons aus der Säure 41
α-Tolacyl-δ-phenyl-valeriansäure 42

Seite

III. 1-Benzal-4-anisal-angelicalacton und verwandte Verbindungen.

a) 1-Benzal-4-anisal-angelicalacton 42

b) 1, 4-Dianisal-angelicalacton 43

α, δ-Dianisal-laevulinsäure 43

Phenylhydrazon und Semikarbazon dieser Säure . . 45

Versuch, das 1, 4-Dianisal-angelicalacton mit Natriumalkoholat aufzuspalten 44

Rückbildung des 1, 4-Dianisal-angelicalactons aus der zugehörigen Säure 44

1, 4-Dianisyl-*γ*-oxy-valeriansäure-lacton 46

δ, α-Dianisyl-laevulinsäure 47

c) 1-Cinnamal-4-anisal-angelicalacton 47

IV. Kondensation der *β*-p-Toloylpropionsäure und der *δ*-Anisal-laevulinsäure mit Phtalsäureanhydrid.

a) 1-Phtaliden-3-tolyl-crotonlacton 48

α-phtaliden-*β*-toloylpropionsaures Methyl 49

α-phtaliden-*β*-toloylpropionsaures Äthyl 49

α-Phtaliden-*β*-toloylpropionsäure 51

Bildung eines mit 1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton isomeren Lactons 52

α-Tolyl-*α*-o-carboxyphenylfuran-*β*-carbonsäure . . . 54

Dimethylester dieser Säure 53

Diäthylester dieser Säure 53

b) 1-Phtaliden-4-anisal-angelicalacton 54

Versuch, das Lacton mit Soda aufzuspalten . . . 55

Versuch, das Lacton mit Natriumalkoholat aufzuspalten 55

α, p-Methoxystyryl-*α*-o-carboxyphenylfuran-*β*-carbonsäure 56

Dimethylester dieser Säure 56

V. Kondensation von Phenylisocrotonsäure mit Phtalsäureanhydrid.

α-Phtaliden-*γ*-phenylisocrotonsäure 57

α-Phtalidyl-*γ*-phenyl-buttersäure-äthylester 57

1-Phenyl-3-phtaliden-Δ^1-propen 58

2-Styryl-1, 3-diketohydrinden 59

Theoretischer Teil.

Über die Kondensation der einfachsten γ-Ketonsäure, der Lävulinsäure, mit Aldehyden finden sich in der einschlägigen Literatur recht zahlreiche Abhandlungen. Ich möchte hier nur auf die Arbeiten von H. Erdmann[1]) und Erlenmeyer jun.[2]) über die β- bezw. δ-Benzallävulinsäure hinweisen. Auch mit anderen Aldehyden ist Lävulinsäure kondensiert worden, so von E. A. Kehrer und W. Kleeberg[3]), die die Säure mit Furfurol kondensierten und so zu der δ- bezw. β-Furfurallävulinsäure gelangten.

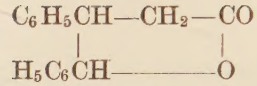
Über die Kondensation von aromatischen γ-Ketonsäuren mit Aldehyden liegen bis jetzt erst geringe Erfahrungen vor. W. Borsche und H. Sauernheimer[4]) haben β-Benzoylpropionsäure mit Benzaldehyd kondensiert. Sie erhielten dabei das schon von Joh. Thiele[5]) auf viel umständlicherem Wege zu erst dargestellte 1-Benzal-3-phenylcrotonlacton. Desgleichen haben die genannten Forscher β-benzoyl-propionsaures Äthyl mit Benzaldehyd nach Claisen durch Natriumalkoholat kondensiert. Sie erhielten dabei einen Körper von der Formel $C_{17}H_{14}O_3$, dem H. Sauernheimer[6]) die Formel eines β-Benzoyl-γ-phenyl-γ-oxybuttersäurelactons zuschreibt;

1) B. 18. 3441 (1885). Ann. 254, 182 (1889). Ann. 258, 129 (1890).

2) B. 23, 74. 3) B. 26, 345 (1893).

4) Inaug.-Diss. Sauernheimer, Gött. 1910.

5) Ann. 306, 147 (1899). 6) l. c.

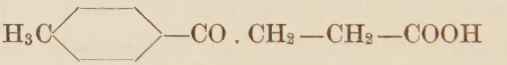


er hat sich aber später als β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure erwiesen [1]).

Um die spärlichen Erfahrungen auf diesem Gebiete zu vervollständigen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Borsche das Verhalten zweier aromatischer γ-Ketonsäuren der β-Toloyl-propionsäure und der δ-Anisallävulinsäure bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden näher untersucht.

Bevor ich mich über die im Laufe meiner Arbeit gewonnenen Resultate näher auslasse, möchte ich kurz über die als Ausgangsmaterial benutzten beiden γ-Ketonsäuren sprechen.

Da trotz mannigfacher Variationen sich die Ausbeuten an β-Benzoyl-propionsäure nicht über 30—35 % der Theorie, bezogen auf Bernsteinsäureanhydrid, steigern ließen, wählte ich ihr nächst höheres Homologes, die β-Toloylpropionsäure,



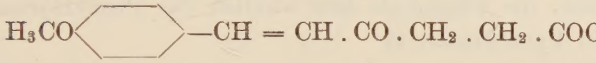
die im wesentlichen nach den Angaben der Literatur [2]) dargestellt wurde und die sich bequem in Ausbeuten von ca. 70 % der Theorie gewinnen ließ. Dieser Unterschied der Ausbeuten ist ja nicht verwunderlich, da im ersteren Falle das reaktionsträge Benzol, im letzteren das durch Einführung der Methylgruppe schon bedeutend reaktionsfähigere Toluol in Anwendung kam. Wie schon erwähnt, hielt ich mich im wesentlichen bei der Darstellung der β-Toloyl-propionsäure

1) W. Borsche, B. 47, 1112 (1914).

2) E. Burker, Bull. soc. chim. 49, 449 (1889); s. a. Sauernheimer, Inaug.-Diss., Gött. 1910.

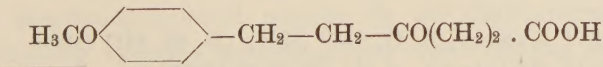
an die Angaben der Literatur, nur der Weg zur Trennung der Säure von nicht in Reaktion getretener Bernsteinsäure — Fällung derselben als schwerlösliches Bariumsuccinat — wurde als zu verlustreich verlassen. Das Gemenge der beiden Säuren wurde verestert und die Ester durch fraktionierte Destillation im Vakuum getrennt. Durch Verseifung des so erhaltenen, in der Literatur noch nicht erwähnten, Äthylesters erhielt ich die β-Toloylpropionsäure, deren Konstitution von Limpricht[1]) einwandfrei festgestellt worden ist. Dieser Forscher erhielt nämlich bei der Oxydation der Säure mit Chromsäure in Eisessiglösung Terephtalsäure.

Die δ-Anisallävulinsäure



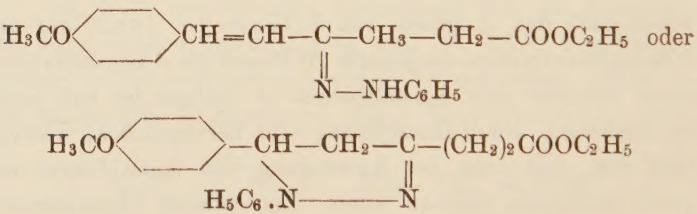
wurde nach den Angaben von Erlenmeyer jun.[2]) für die δ-Benzallävulinsäure dargestellt. Während die δ-Benzallävulinsäure schlecht zum Kristallisieren zu bringen ist und auch die Ausbeuten durch Harzbildung sehr herabgedrückt werden, fand ich, daß man bei Anwendung von Anisaldehyd mit guten Ausbeuten rechnen kann. Zur näheren Charakterisierung der von mir zuerst dargestellten δ-Anisallävulinsäure unterwarf ich dieselbe folgenden Reaktionen.

Die allgemeine Beobachtung, daß α, β ungesättigte Ketone sich besonders leicht hydrieren lassen, fand ich auch bei meiner Säure bestätigt. Die Hydrierung des Natriumsalzes meiner Säure nach der eleganten Methode von C. Paal mit kolloidalem Palladium ging äußerst glatt und schnell vor sich. Ich erhielt so die gesättigte Säure, die δ-Anisyllävulinsäure



1) Ann. 312, 110 (1900). 2) 23, 74 (1890).

Bei Feststellung ihres Schmelzpunktes fand ich die allgemein beobachtete Tatsache bestätigt, daß die ungesättigten Verbindungen einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die analog konstituierten gesättigten Verbindungen. Dieselbe Beobachtung machte ich auch bei zahlreichen anderen Fällen im Laufe meiner Arbeit, z. B. beim Vergleich der Schmelzpunkte der beiden Äthylester der δ-Anisal- bezw. der δ-Anisyllävulinsäure u. s. w. Nur bei Darstellung der Phenylhydrazone der Ester der beiden Säuren machte ich die Beobachtung, daß das Phenylhydrazon des gesättigten Esters höher schmilzt als die Verbindung des ungesättigten Esters. Diese Tatsache und die Überlegung, daß Phenylhydrazone α, β-ungesättigter Ketone sich leicht in Pyrazolinderivate umlagern [1]), veranlaßt mich, die Frage, ob hier wirklich das Phenylhydrazon oder ein Pyrazolinderivat

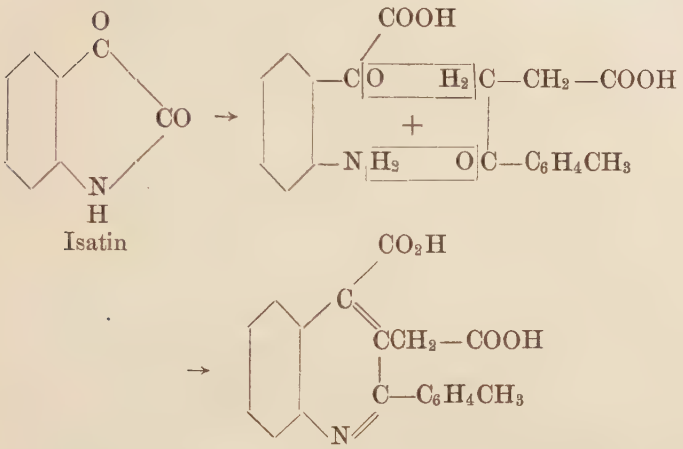


vorliegt, offen zu lassen.

Da meine beiden Säuren als gesättigte γ-Ketonsäuren die Atomgruppierung $-CH_2-CO-$ besitzen, und ganz allgemein Körper mit dieser Atomgruppierung mit Isatin sich unter Bildung von Cinchoninsäurederivaten kondensieren [2]), habe ich die beiden Säuren in alkalischer Lösung mit Isatin, das sich dabei bekanntlich in die frei nicht beständige Isatinsäure aufspaltet, erhitzt. Jedoch waren meine Versuche nur bei der β-Toloylpropinsäure

1) Cf. Auwers, B. 41, 4230 (1908). B. 42, 4411 (1909).
2) Cf. Pfitzinger, J. pr. [2] 33 [100] [1886].

von Erfolg gekrönt, indem ich zu dem erwarteten Cinchoninsäurederivat kam:

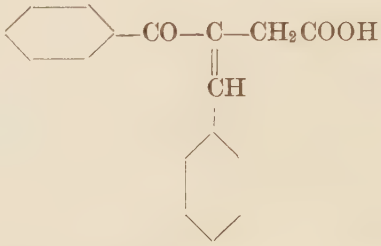


Bei der δ-Anisallävulinsäure trat unter gleichen Bedingungen vollständige Verharzung der Säure ein, wohl infolge der großen Empfindlichkeit α, β-ungesättigter Ketone gegen starkes Alkali.

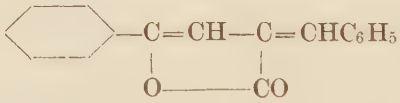
β-Toloylpropionsäure und δ-Anisallaevullinsäure habe ich ferner nach der Perkinschen Zimtsäuresynthese mit einer Reihe von aromatischen Aldehyden kondensiert. Außerdem wurden die Säuren nach derselben Methode auch mit Phtalsäureanhydrid kondensiert.

Sowohl die β-p-Toloylpropionsäure als auch die δ-Anisallävulinsäure besitzen zwei Methylengruppen mit beweglichen Wasserstoffatomen, und es hängt lediglich von der Wahl des wasserentziehenden Mittels ab, ob die in α- oder die in β-Stellung zum Carboxyl stehende Methylengruppe in Reaktion tritt. Bei Anwendung von Alkali oder trocknem Salzsäuregas als Kondensationsmittel reagiert die zur Carboxylgruppe in β-Stellung stehende Methylengruppe unter Bildung β-substituierter γ-Ketonsäuren. Man erhält so z. B. bei der Konden-

sation von Benzoylpropionsäure und Benzaldehyd in alkalischer Lösung die vorhin schon erwähnte β-Benzal-β-benzoylpropionsäure



Läßt man dagegen auf die beiden γ-Ketonsäuren Aldehyde unter den Bedingungen der Perkinschen Zimtsäuresynthese einwirken, so erhält man schön kristallisierende, lebhaft gefärbte Körper neutralen Charakters, deren einfachstes Glied, dargestellt durch Kondensation von β-benzoylpropionsaurem Natrium mit Benzaldehyd, sich identisch erwies mit dem bereits anfangs erwähnten von J. Thiele[1]) auf anderem Wege dargestellten 1-Benzal-3-phenylcrotonlacton



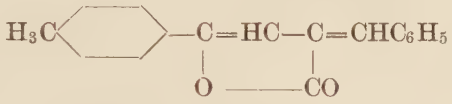
Diese Identität beweist klar, daß, wie man aus der Formel ersehen kann, unter diesen Bedingungen die in α-Stellung zum Carboxyl stehende Methylengruppe in Reaktion getreten ist.

Die allgemeine Anwendbarkeit dieser neuen Synthese mehrfach ungesättigter Lactone habe ich durch zahlreich ausgeführte Kondensationen bewiesen. Sie ermöglicht es, da man sowohl die γ-Ketonsäuren als auch die Aldehyde weitgehend variieren kann, zu einer großen Anzahl dieser sonst

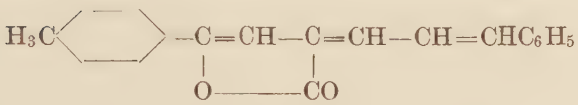
1) l. c.

schwer zugänglichen Körper zu gelangen. Einen besonderen Vorzug dieser Methode sehe ich auch darin, daß die Kondensationen äußerst bequem auszuführen sind (sie wurden sämtlich bei Wassertemperatur gemacht) und daß die Ausbeuten durchweg befriedigend waren. Sie schwankten zwischen 55 und 60% der Theorie. Ich habe β-Toloylpropionsäure nach der Perkinschen Zimtsäuresynthese mit Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Anisaldehyd kondensiert und erhielt dabei:

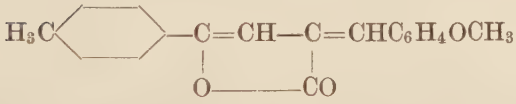
1 Benzal-3-tolylcrotonlacton



1 Cinnamal-3-tolylcrotonlacton

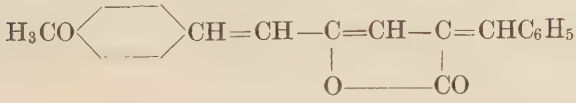


1 Anisal-3-tolylcrotonlacton

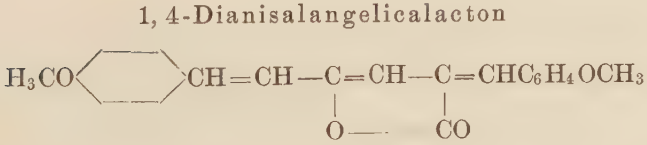


Mit denselben Aldehyden habe ich δ-Anisallävulinsäure kondensiert und erhielt dabei die substituierten Angelicalactone:

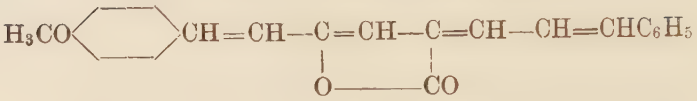
1 Benzal-4-anisal-angelicalacton



1, 4-Dianisalangelicalacton

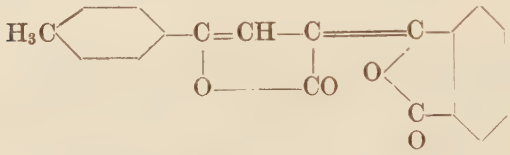


1-Cinnamal-4-anisalangelicalacton



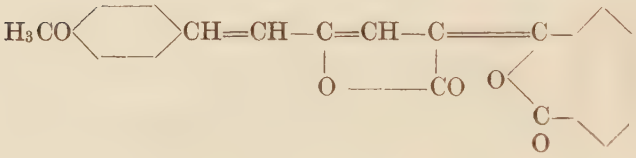
Ferner wurden die Säuren mit Pthalsäureanhydrid nach derselben Methode kondensiert. Es wurden dabei erhalten:

1 Phtaliden-3-tolylcrotonlacton

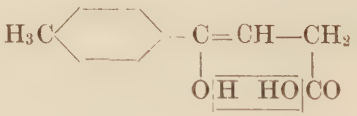


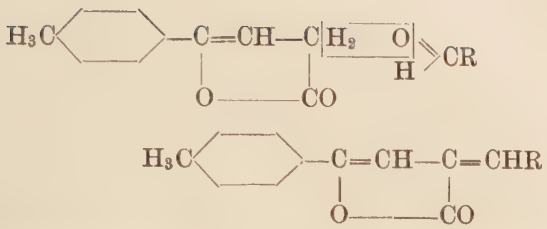
und

1 Phtaliden-4-anisalangelicalacton



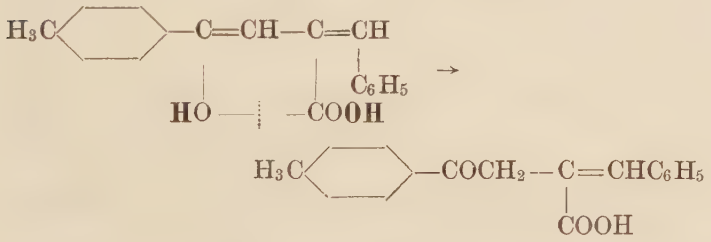
Da sich die Kondensationsprodukte beider Säuren mit Phtalsäureanhydrid in ihrem Verhalten von den anderen Lactonen unterscheiden, möchte ich zuerst über die durch Kondensation mit Aldehyden gewonnenen Lactone berichten. Was den Reaktionsverlauf bei all diesen Kondensationen anbelangt, so bildet sich zuerst aus der Säure das einfache Lacton, das sich dann weiter mit dem Aldehyd zu dem substituierten Lacton kondensiert:





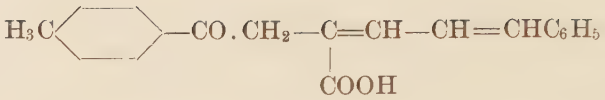
Für diesen Verlauf spricht die Beobachtung, daß das Reaktionsgemisch zuerst farblos erstarrt, was auch eintritt, wenn man die entsprechende γ-Ketonsäure ohne Aldehyd mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Erst nach längerem Erwärmen tritt nach und nach die intensive Färbung ein, die all' diesen Kondensationsprodukten eigen ist.

Die von J. Thiele[1]) aufgefundene Methode Lactone durch Kochen mit alkoholischer Sodalösung aufzuspalten, habe ich auch bei einigen meiner Lactone angewandt und bin so zu den entsprechenden Säuren gekommen. Was die Nomenklatur dieser Säuren anbelangt, so möchte ich in Anlehnung an die Bezeichnung „Phenacyl" für die Atomgruppierung $C_6H_5COCH_2$ — der Gruppe $H_3CC_6H_4COCH_2$ — den Namen „Tolacyl" geben. Ich erhielt so die Säuren: aus 1 Benzal-3-tolyl-crotonlacton die Tolacylzimtsäure:



aus 1 Cinnamal-3-tolylcrotonlacton die α-Cinnamal-β-toloylpropionsäure

1) Ann. 306, 159 (1899).

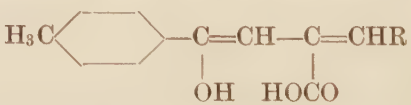


aus 1-4-Dianisalangelicalacton die α, δ-Dianisallaevulinsäure

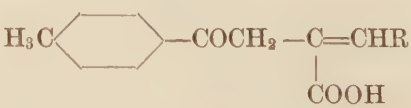
Aus den Säuren konnte ich leicht die ursprünglichen Lactone wieder regenerieren. Am geeignetsten hierzu erwiesen sich folgende Wege:

1) Kurzes Erhitzen der Säuren über ihren Schmelzpunkt,
2) Kochen mit Essigsäureanhydrid,
3) Behandlung der Eisessiglösung der Lactone mit HBr oder HCl-Gas,
4) Behandlung der Pyridinlösung der Lactone mit Benzoylchlorid.

Die leichte Wiedergewinnung der Lactone aus ihren Säuren war ja auch zu erwarten, da der an und für sich schon saure Charakter der Wasserstoffatome der, der Carbonylgruppe benachbarten, Methylengruppe durch Hinzutreten einer Doppelbindung in vicinaler Stellung noch erhöht wird. Die beiden Säuren können also sowohl in der Enolform



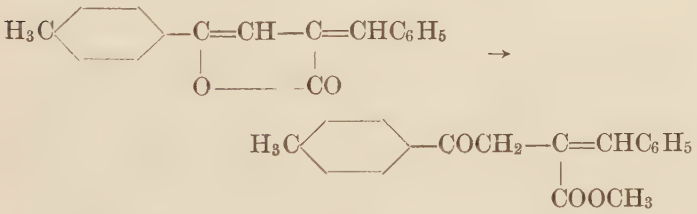
z. B. bei der Bildung der Lactone, als auch in der Ketoform reagieren



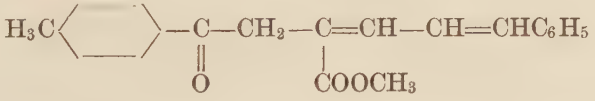
Die letztere Form wurde auch bei der Dianisallaevulinsäure durch Herstellung eines Phenylhydrazons festgelegt.

Außer der Thieleschen Aufspaltungsmethode wurde noch eine andere elegante Methode aufgefunden, die es dem Experimentator ermöglicht, je nach der Wahl der Versuchsbedingungen, zu der Säure selbst oder zu dem Ester der Säure zu gelangen. Diese Methode beruht darauf, daß man das Lacton mit der äquimolekularen Menge Natriumalkoholat behandelt. Beim Arbeiten in der Kälte erhält man über das Natriumsalz der Enolform den Ester der Säure

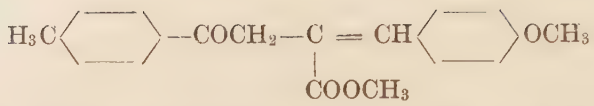
Erwärmt man dagegen $^1/_2$ oder 1 Stunde auf dem Wasserbade, so wird der intermediär gebildete Ester zur Säure verseift. Nach dieser Methode habe ich dargestellt: aus 1-Benzal-3-tolylcrotonlacton — α-tolacylzimtsaures Methyl



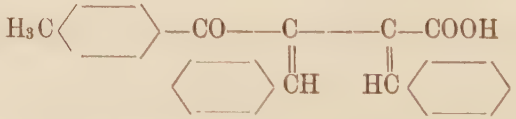
aus 1-Cinnamal-3-tolylcrotonlacton — α-cinnamal-β-tolylpropionsaures Methyl



aus 1 Anisal-3-tolylcrotonlacton — α-tolacyl-p-methoxy-zimtsaures Methyl



Diese bequeme Darstellungsmethode der Ester aus den Lactonen ist für den vorliegenden Fall als einzig mögliche besonders wichtig. Denn alle anderweitigen Versuche in dieser Richtung führten nicht zum Ziel. Bei der Esterifizierung mit alkoholischer Schwefelsäure verwandeln sich die Säuren zuerst ins Lacton, das dann verharzt oder unverändert zurückgewonnen wird. Auch die Überführung der Säure ins Silbersalz und Behandlung desselben mit Halogenalkyl führte zu keinem Resultat. Bei der Besprechung der neuaufgefundenen Methode möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß die Reaktion äußerst schnell verläuft, schon nach wenigen Minuten ist sie zu Ende und man kann sofort zur Isolierung des Esters schreiten. Gelingt es somit, die Crotonlactone in die ihnen zugrunde liegenden Säuren bezw. deren Ester überzuführen, so ist damit ihre Anwendungsmöglichkeit noch nicht zu Ende, vielmehr kann man mit ihrer Hülfe auch zu α, β-disubstituierten Tolylpropionsäuren gelangen. Setzt man nämlich dem Reaktionsgemisch aus Lacton und Natriumalkoholat einen Aldehyd zu und überläßt es dann eine Zeit lang sich selbst, so reagiert auch die in β-Stellung stehende Methylengruppe mit dem Aldehyd. Ich erhielt so aus dem 1 Benzal-3-tolylcrotonlacton die α, β-Dibenzaltolylpropionsäure

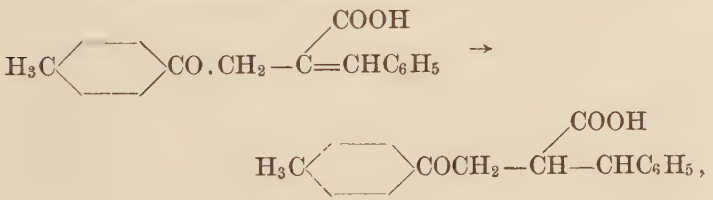


Leider zeigten die Angelicalactone, das heißt die Lactone aus δ-Anisallaevulinsäure, gegenüber Natriumalkoholat ein ganz

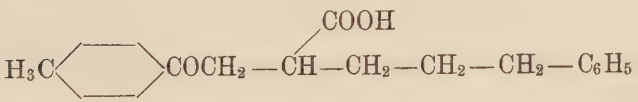
anderes Verhalten wie die Crotonlactone. Bei gewöhnlicher Temperatur reagierten sie infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht. In der Wärme verharzten sie vollkommen, wohl infolge der bekannten großen Empfindlichkeit α, β-ungesättigter Ketone gegen Alkali.

Da, wie ich weiter oben gezeigt habe, durch die neue Synthese ungesättigter Lactone eine ganze Reihe dieser Körper und damit auch die zugehörigen ungesättigten Säuren leicht zugänglich geworden sind, lag es nahe, diese Synthese dadurch weiter nutzbar zu machen, daß man die so gewonnenen Körper nach den eleganten Methoden von C. Paal und Skita in die gesättigten Körper verwandelte. Versuche dieser Art haben mir auch gezeigt, daß dieses bei den Säuren und bei den Lactonen der Angelicareihe leicht gelingt. Die Lactone der Crotonreihe lassen sich dagegen nur schwierig hydrieren; ich habe bei ihnen keine einwandfreien Resultate erhalten. Ich reduzierte die Säuren in Form ihrer Natriumsalze in wäßriger Lösung nach C. Paal mit kolloidalem Palladium und kam so glatt zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen.

Tolacylzimtsäure gab Tolacylhydrozimtsäure:

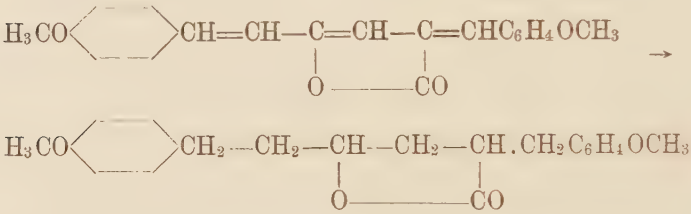


α-Cinnamal-β-toloylpropionsäure α-Tolacyl-δ-phenylvaleriansäure:



Dianisallaevulinsäure : Dianisyllaevulinsäure:

Von den Lactonen der Angelicareihe habe ich das 1, 4-Dianisalangelicalacton nach Skita mit Palladiumchlorür reduziert und so das erwartete α, δ-Dianisyl-γ-oxyvaleriansäurelacton erhalten:

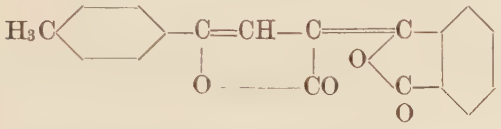


α, δ-Dianisyl-γ-oxyvaleriansäurelacton

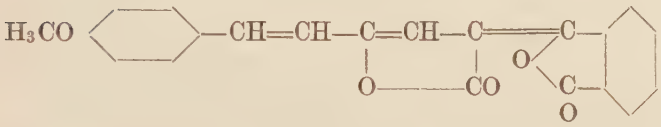
Von den Lactonen der Crotonreihe reduzierte ich das 1 Benzal-3-tolyl- und das 1-Cinnamal-3-tolylcrotonlacton nach Skita mit Palladiumchlorür. Das Reduktionsprodukt des 1 Benzal-3-crotonlactons ließ sich trotz mannigfacher Bemühungen nicht in analysenreiner Form gewinnen. Bei der Reduktion des 1-Cinnamal-3-tolylcrotonlactons erhielt ich nach monatelangem Stehen ein kristallinisches Produkt, das aber sich nicht als das erwartete 1, ω-Phenylpropyl-3-tolylbutyrolacton erwies. Der Körper enthält, wie 3 sorgfältig mit jedesmal neu umkristallisiertem Material ausgeführte Analysen beweisen, 2 Wasserstoffatome mehr im Molekül als das erwartete gesättigte Lacton; denn während dieses die Bruttoformel $C_{20}H_{22}O_2$ besitzt, führten die 3 sehr gut untereinander stimmenden Analysen auf die Bruttoformel $C_{20}H_{24}O_2$. Es ist mir leider nicht gelungen, etwas Näheres über die hier vorgegangene Veränderung zu ermitteln.

Hiermit möchte ich die Besprechungen dieses Teiles meiner Versuche abschließen und nun über die Beobachtungen berichten, die ich bei der Kondensation der β-Tolylpropionsäure und der δ-Anisallaevulinsäure mit Phtalsäureanhydrid gemacht habe. Dabei entstehen:

1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton



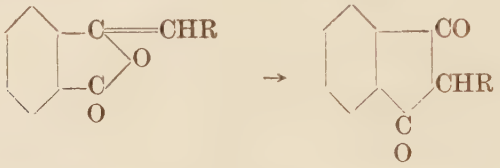
1-Phtaliden-4-anisal-angelicalacton



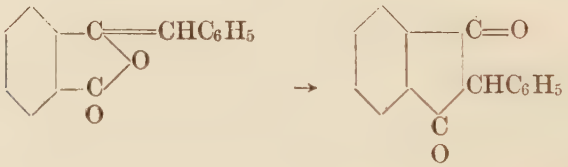
Diese Körper verhalten sich in vielen Hinsichten anders als die Aldehydkondensationsprodukte der Croton- bezw. Angelicalactone. Bei beiden Phtaliden führte die schon des öfteren erwähnte Aufspaltungsmethode mit Soda zu keinem Resultat; beide Phtalide verharzen dabei vollkommen.

Natriumalkoholat gegenüber verhielt sich das 1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton ähnlich den Crotonlactonen. Es ließ sich nämlich auch mit Natriumalkoholat aufspalten; allerdings waren die Aufspaltungsprodukte nicht so eindeutiger Natur, wie bei den übrigen Crotonlactonen. Die experimentellen Erfahrungen reichten noch nicht aus, um über die Konstitution dieser Körper etwas Bestimmtes auszusagen, und ich will hier lediglich die von mir erzielten Resultate festlegen.

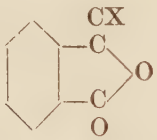
Gabriel und seine Schüler[1]) haben gefunden, daß sich Phtalidenderivate unter dem Einfluß von Natriummethylat in 1, 3-Diketohydrindenderivate umlagern



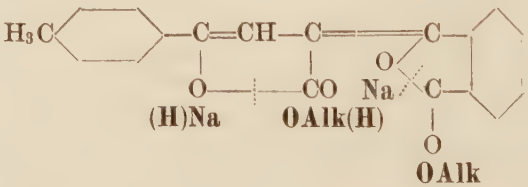
F. Nathanson[2]) erhielt so z. B. aus Benzalphtalid das 2-Phenyl-1, 3-diketohydrinden



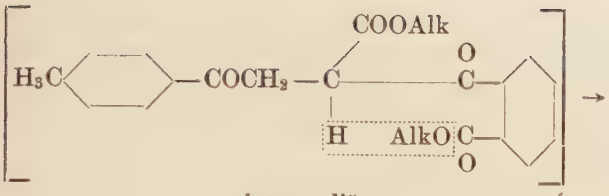
Da mein Lacton auch den Atomkomplex



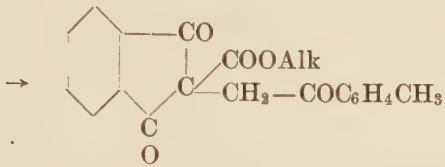
trägt, so ist es möglich, daß bei der Behandlung mit Natriumalkoholat aus ihm ebenfalls ein 1, 3-Diketohydrinderivat entsteht



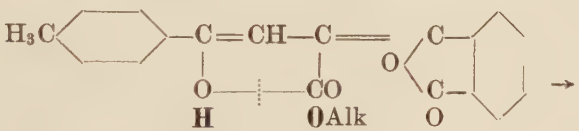
1) B. 26, 951. (1893) B. 26, 2576. 2) B. 26, 2577.

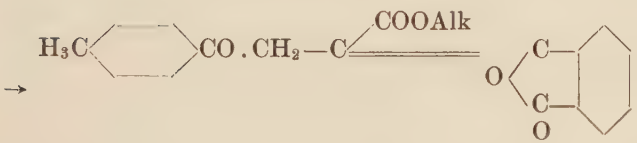


intermediär



Andrerseits ist es auch möglich, daß dabei analog wie bei den Benzal-crotonlactonen der Lactonring allein unter Bildung des Esters aufgespalten wird, und man so zum Ester der α-Phtaliden-β-toloylpropionsäure kommt:

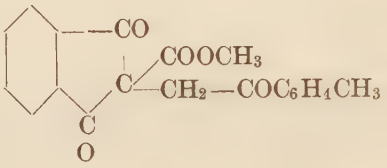




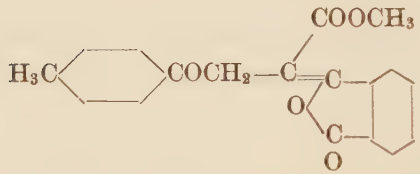
In beiden Fällen besitzen die Körper die gleiche Bruttoformel, so daß uns die Ergebnisse der Verbrennung nichts über ihre Konstitution sagen. Bevor ich mich für eine der beiden Möglichkeiten entscheide, möchte ich deshalb das experimentelle Material zusammenstellen.

Behandelt man 1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton mit der äquimolekularen Menge oder mit einem Überschuß von

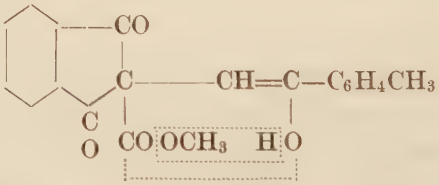
Natriummethylat, so kommt man in beiden Fällen zu ein und demselben Körper von der Bruttoformel $C_{20}H_{16}O_5$ [1]). Diese Formel paßt auf den Methylester des 1, 3-Diketohydrindenderivats oder der α-Phtaliden-β-toloylpropionsäure,



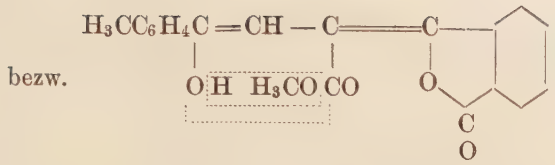
bezw.



Schmilzt man den Ester vorsichtig in einem Reagensglase, so entweichen Methylalkoholdämpfe und es hinterbleibt ein in Eisessig schwerlösliches Produkt. Es könnte also einfach unter Abspaltung von Methylalkohol Lactonbildung stattgefunden haben, ein Vorgang, der nach beiden in Frage kommenden Formeln bequem zu erklären ist:



1) Natriumäthylat liefert die entsprechende Äthylverbindung $C_{21}H_{18}O_5$.

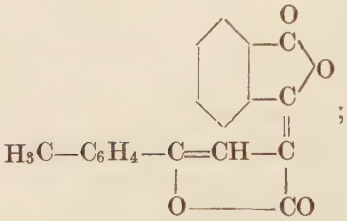


bezw.

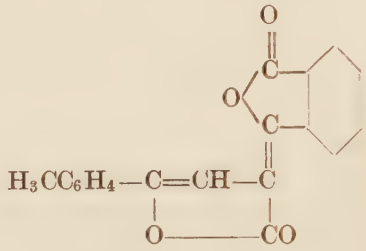
Der Schmelzpunkt dieses Körpers ist nun aber verschieden von dem des Ausgangslactons und zwar 40° tiefer. Das scheint auf den ersten Blick für das Vorliegen des Diketohydrindens zu sprechen. Es ist aber doch kein sicherer Beweis dafür, da ja, wie ein Blick auf die Formel lehrt, 1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton als Äthylenderivat in zwei raumisomeren Formen existieren kann. Für eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten sind also noch weitere Versuche nötig, die ich selbst aber leider nicht mehr anstellen konnte.

Die Verseifung der beiden Ester führte zu derselben Säure von der Bruttoformel $C_{19}H_{14}O_5$. Die Säure schmilzt innerhalb 29°; sie beginnt nämlich zu schmelzen bei 174° und ist bei 203° endgültig geschmolzen. Ich möchte dabei Übergang ins Lacton annehmen, was die Unschärfe des Schmelzpunkts erklären würde. Kocht man sie in alkoholischer Lösung längere Zeit, so erleidet sie eine Veränderung; es fallen gelbe in Azeton und Alkohol unlösliche Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 226° schmelzen. Die Analyse ergab dafür die Bruttoformel $C_{19}H_{12}O_4$; der Körper besaß also dieselbe Bruttoformel wie das 1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton. Die einfachste Deutung dieses Vorganges, bei dem die Säure, wie die beiden Bruttoformeln $C_{19}H_{14}O_5 \rightarrow C_{19}H_{12}O_4$ beweisen, ein Mol. Wasser verloren hat, ist wohl die Annahme der Lactonbildung. Sollte sich bei späteren Untersuchungen herausstellen, daß dieser Körper wirklich noch als Tolyl-crotonlactone aufzufassen ist, so würde er das Raumisomere

des bei 254° schmelzenden 1-Phtaliden-3-tolyl-crotonlactons darstellen, wie es folgende Formeln andeuten mögen:

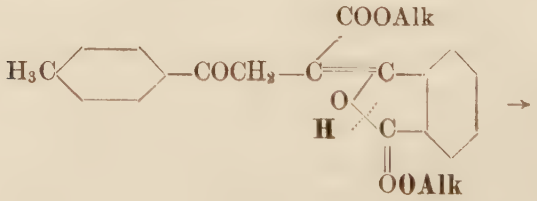


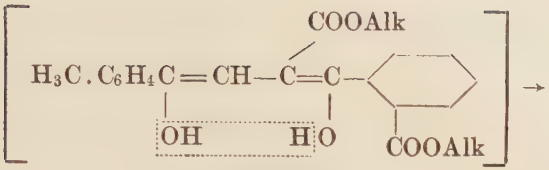
Smp. 226°



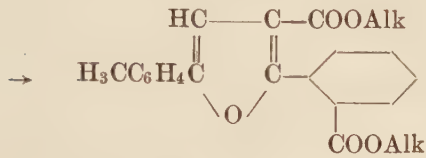
Smp. 254—255°

Ich habe vorläufig allen diesen Körpern im experimentellen Teil die Konstitution als Toloylpropionsäurederivate gegeben, und fühle mich dazu auch deswegen berechtigt, weil ich nichts habe finden können, was gegen diese Formel spricht. Gestützt wird meine Auffassung weiter durch die Beobachtung, daß all' diese Umwandlungsprodukte des Lactons beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol und Schwefelsäure in Ester einer β-Furancarbonsäure übergehen. Dieselben Ester erhält man auch, wenn man das Ausgangslacton mit alkoholischer Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Bei der Formulierung dieser Reaktion sind bei Zugrundelegung meiner Auffassung keine Schwierigkeiten zu überwinden:



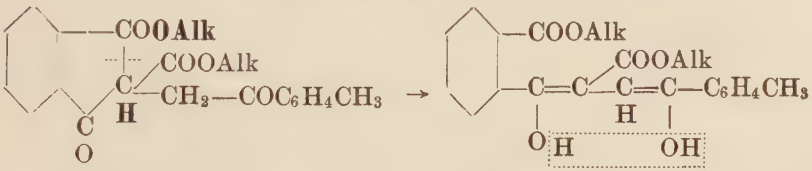


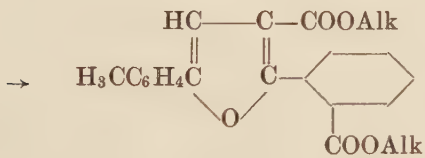
intermediär



Ester der α_1-Tolyl-α-o-carboxyphenyl-β-furancarbonsäure,

während im andern Fall eine Aufspaltung des widerstandsfähigen Hydrindenringes angenommen werden müßte:

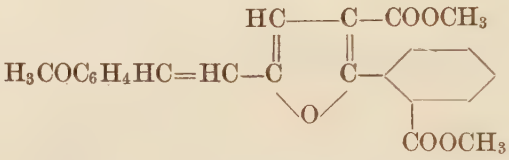




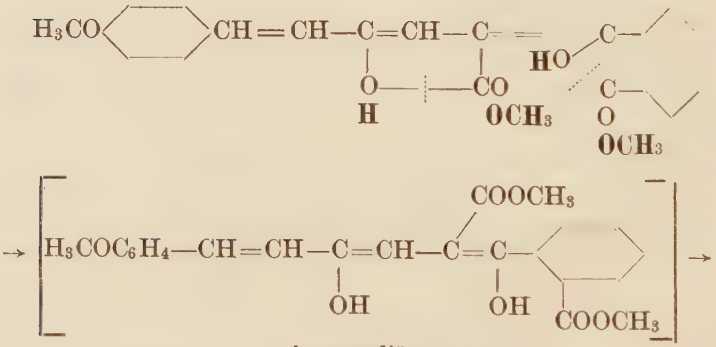
die unter den angewandten Bedingungen wenig wahrscheinlich ist.

Das 1-Phtaliden-4-anisalangelicalacton verhielt sich Natriumalkoholat gegenüber analog den anderen 4-Anisalangelicalactonen — es verharzte. Nur in saurer Lösung gelang es, allerdings neben viel Schmieren, in sehr geringer

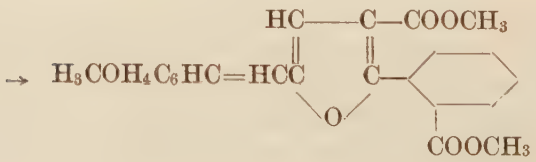
Ausbeute kristallisierte Umwandlungsprodukte dieses Lactons zu fassen. Kocht man es nämlich mehrere Tage mit Methylalkohol und Schwefelsäure, so lassen sich aus dem Reaktionsgemisch Kristalle eines Körpers isolieren, der sich als Dimethylester der α_1-p-Methoxystyryl-α-o-carboxyphenyl-β-furancarbonsäure



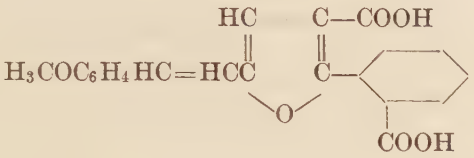
erwies. Bei der Bildung dieses Körpers nehme ich folgenden Reaktionsverlauf an: Der Lactonring und der Phtalsäureanhydridring werden unter Esterbildung gesprengt; dann anhydrisiert sich das intermediär gebildete 1, 4-Diketon zu einem Furanderivat:



intermediär

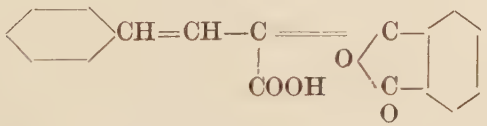


Durch Verseifung des Esters erhielt ich die entsprechende Säure, α_1-p-Methoxystyryl-α-o-carboxyphenyl-β-furancarbonsäure.



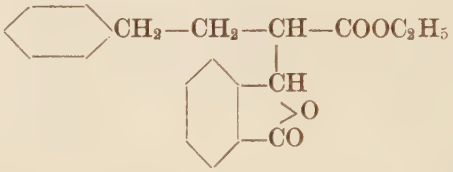
Wie ich im Vorhergehenden näher auseinandergesetzt habe, zeigen die Phtaliden-crotonlactone bei ihren Umsetzungen ein anderes Verhalten wie die Benzal-crotonlactone. Es war deshalb interessant zu beobachten, wie sich ein ähnlich konstituiertes Phtalidenderivat, das keinen Lactonring mehr im Molekül enthält, bei analogen Reaktionen verhält. Ich wählte zu diesen Versuchen die

α-Phtalidenphenylisocrotonsäure,

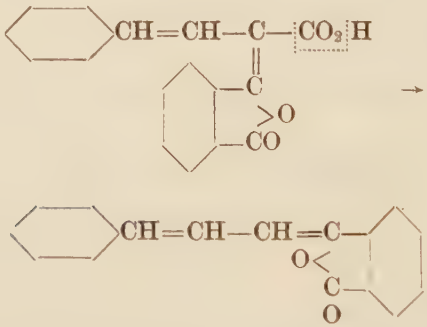


die sich nach der Perkinschen Zimtsäuresynthese aus phenylisocrotonsaurem Natron und Phtalsäureanhydrid darstellen läßt. Bei der Hydrierung des Natriumsalzes dieser Säure mit kolloidalem Palladium im Wasserstoffstrome nach C. Paal erhielt ich ein gelbes Öl, das nicht kristallisieren wollte. Erst, als ich es mit Äthylalkohol veresterte und den so erhaltenen Ester durch Destillation im Vakuum reinigte, gelang

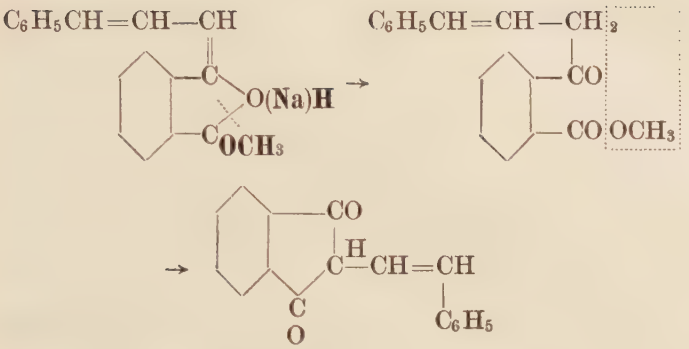
es mir, ein kristallisiertes Derivat der gesättigten Säure darzustellen. Ich erhielt so den α-Phtalidyl-γ-phenylbuttersäure-äthylester:



Bei einem Versuch, die α-Phtaliden-phenylisocrotonsäure mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure zu verestern, zeigte es sich, daß die Carboxylgruppe in ihr sehr locker gebunden ist, was ja auch bei der Anhäufung ungesättigter Gruppen weiter nicht verwunderlich ist. Ich erhielt nämlich an Stelle des erwarteten Esters ein Produkt, das aus der Säure durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden war, 1-Phenyl-3-phtaliden-Δ^1-propen:



Als ich diesen Körper mit Natriummethylat behandelte, fand ich, daß er sich glatt in 2-Styryl-1, 3-diketohydrinden umlagert:



Der Körper reagiert also genau so, wie es Gabriel und Neumann[1]) bei anderen Phtaliden bereits beobachtet haben.

1) l. c.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung der Ausgangsmaterialien und einiger neuer Derivate derselben.

β-p-Toloylproprionsäure[1])

Ein Teil Bernsteinsäureanhydrid wurde in 5 Teilen siedenden Toluols gelöst. Hierauf wurde die Lösung schnell abgekühlt, worauf sich das Anhydrid in fein verteilter Form abschied. Der Kristallbrei wurde dann vorsichtig mit $1^1/_2$ Teilen Aluminiumchlorid versetzt und etwa 6 Stunden auf einer Temperatur von 45° gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Aluminiumverbindung mit Eiswasser und etwas Salzsäure zerlegt. Das überschüssige Toluol wurde mit Wasserdampf abgeblasen; im Kolben blieb ein brauner Klumpen zurück, der beim Erkalten fest wurde. Die wäßrige Lösung war mit weißen Kristallen durchsetzt. Hierauf wurde abfiltriert und das Gemenge der beiden Säuren — Bernsteinsäure und β-p-Toloylproprionsäure — scharf getrocknet. Die getrockneten Säuren wurden mit der doppelten Gewichtsmenge 5 %iger alkoholischer Salzsäure mehrere Stunden

1) E. Burker, Bull. soc. chim. 49, 449 (1889); Ad. Claus B. 20, 1378 (1889); H. Limpricht, Ann. 312, 110 (1900).

am Rückflußkühler gekocht. Die alkoholische Lösung der beiden Ester wurde nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen, wobei sich das toloylpropriонsaure Äthyl als dickes, schnell erstarrendes Öl am Boden abschied. Die Ester wurden mit Äther aufgenommen, der Ätherauszug zur Entfernung nicht veresterter Säure mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt und über Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden die Ester im Vakuum destilliert.

Sdp. des bernsteinsauren Äthyls 130° (14 mm).

Sdp. des toloylpropriонsauren Äthyls 183° (14 mm).

Die Ausbeuten betrugen etwa 60—65 % der Theorie.

Der Ester wurde mit der $1^1/_2$fachen Menge Ätznatron, das in wäßrigem Alkohol (Wasser : Alkohol 1 : 1) gelöst wurde, auf dem Wasserbad bis zum Eintritt einer klaren Lösung erwärmt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde die Säure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Aus heißem Wasser scheidet sie sich in schönen silberweißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 127° ab.

β-p-Toloylpropriонsaures Äthyl.

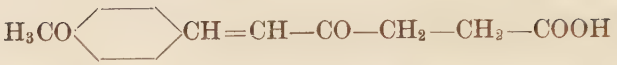
Der Ester zeigt ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen. Aus wenig heißem Alkohol erhält man ihn in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 50°. Sdp. 190—193° (22 mm). Sdp. 183° (14 mm).

0,1716 g Sbst.: 0,4457 g CO_2, 0,1156 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_3$. Ber.: C 70,87 H 7,32

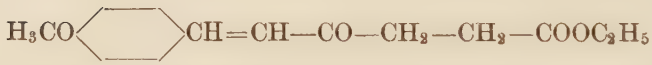
Gef.: » 70,83 » 7,54.

δ-Anisallaevulinsäure.



11,6 g rohe Laevulinsäure wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 8 g Ätznatron in 160 ccm Wasser versetzt. Zu dieser alkalischen Lösung wurde dann eine Lösung von 13,6 g Anisaldehyd in 100 ccm Alkohol zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade unter häufigem kräftigen Umschütteln bis zur klaren Lösung erwärmt, und dann noch etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade stehen gelassen. Nach dem Erkalten wurde die neue Säure mit verdünnter Salzsäure in öliger, bald fest werdender Form abgeschieden. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert sie in gelblich weißen Nadeln vom Schmp. 131—132 °. Analyse s. B. 47,1111 (1914).

δ-Anisallaevulinsaures Äthyl.



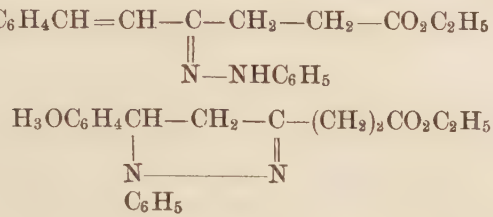
5 g δ-Anisallaevulinsäure wurden mit 15 ccm absolutem Äthylalkohol und 1½ ccm konz. Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich der Ester kristallinisch aus. Um etwa nicht veresterte Säure zu entfernen, wurde der Ester mit verdünnter Sodalösung behandelt. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert er in weißen Nadeln vom Schmp. 64,5 °. Ausbeute 4,8 g.

0,1693 g Sbst.: 0,4251 g CO_2, 0,1046 g H_2O.

$C_{15}H_{18}O_4$. Ber.: C 68,56 H 6,92

Gef.: » 68,48 » 6,92.

δ-Anisallaevulinsaures Äthyl und Phenylhydrazin:



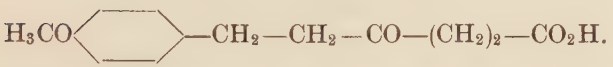
oder

1 g δ-anisallaevulinsaures Äthyl wurde in der Kälte in Eisessig gelöst, mit 0,5 g Phenylhydrazin (Theorie 0,4 g) versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur in einem verdunkeltem Raume stehen gelassen. Nach einigen Tagen schieden sich Kristalle ab, die, aus Äthylalkohol umkristallisiert, derbe weißgelbe Kristalle vom Schmp. 70—71° bildeten.

0,1896 g Sbst.: 13,05 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{21}H_{24}O_3N_2$. Ber. N 7,96 Gef. N 8,06.

δ-Anisyllaevulinsäure,



6 g δ-Anisallaevulinsäure wurden mit der berechneten Menge Natriumbikarbonat (1,4 g) neutralisiert und die wässerige Lösung des Natriumsalzes nach C. Paal mit kolloidalem Palladium im Wasserstoffstrome geschüttelt. Die Reduktion ging anfangs sehr heftig vor sich; zum Schluß wurde die Wasserstoffaufnahme etwas langsamer, jedoch war nach kaum 5 Stunden die gesamte Säuremenge reduziert. Hierauf wurde die Säure mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt und des öfteren aus Wasser umkristallisiert. Sie bildet lange schneeweiße Nadeln vom Schmp. 87—88°.

0,1854 g Sbst.: 0,4497 CO_2, 0,1139 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber.: C 66,06 H 6,83

Gef.: » 66,16 » 6,87.

δ-Anisyllaevulinsaures Äthyl.

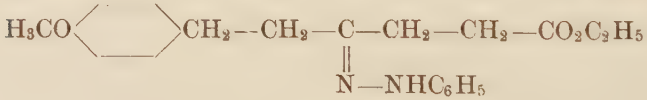
5 g Säure wurden mit 15 ccm Äthylalkohol und 1½ ccm konz. Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde der Ester in kaltes Wasser gegossen, wobei er sich ölig abschied. Der Ätherauszug wurde zuerst mit Sodalösung und dann mit Wasser geschüttelt und über Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb im Kolben ein leicht flüssiges, bräunliches Öl zurück. Durch Destillation im Vakuum wurde es gereinigt und als hellgelbes Öl erhalten. Sdp. 220—230° (26 mm). Sdp. 209—210° (12 mm). Kühlt man den Ester stark ab, so erstarrt er zu derben, schneeweißen Kristallen, die sich aber schon unterhalb 0° wieder verflüssigen.

0,3243 g Sbst.: 0,8091 g CO_2, 0,2155 g H_2O.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber.: C 68,14 H 7,63

Gef.: » 68,04 » 7,43.

Phenylhydrazon des δ-anisyllaevulinsauren Äthyls.

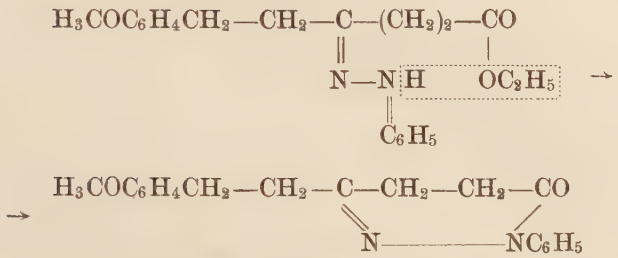


1,3 g Ester wurden in Äthylalkohol gelöst und mit 0,6 g Phenylhydrazin in der Kälte versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Phenylhydrazon des Esters in schneeweißen Nadeln ab. Es bildet, aus Äthylalkohol umkristallisiert, lange, schneeweiße Nadeln vom Schmp. 108°. Der Körper ist überaus lichtempfindlich. Ausbeute 1,2 g analysenreine Sbst.

0,2431 g Sbst.: 17,05 N (18°, 752 mm).

$C_{21}H_{26}O_3N_2$. Ber. N 7,91 Gef. N 8,14.

Versuch, ein inneres Anhydrid des Phenylhydrazons zu bilden[1]).



Das Phenylhydrazon wurde im Eikolben im Ölbade eine zeitlang auf 170—175° erhitzt. Es hatte sich danach ein braunrotes Öl gebildet, das im Vakuum destilliert wurde. Es ging ein schweres braunes Öl über, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

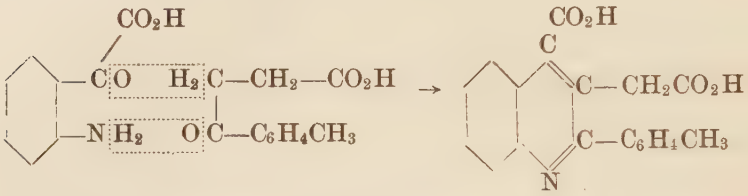
δ-Anisallaevulinsäure und Isatin.

5 g Isatin wurden mit 8 g δ-Anisallaevulinsäure und 125 ccm 10 %iger Kalilauge etwa 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der dunkelrotbraunen Lösung wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Es fiel in der Hauptmenge unverbrauchtes Isatin neben einer geringen Menge Harz aus. Der gesamte Niederschlag wurde mit kaltem Ammoniak behandelt, das unverändert gebliebene Isatin abfiltriert und die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure angesäuert. Es fielen in der Hauptsache harzige Produkte aus, die auch nach längerem Stehen nicht zur Kristallisation zu bringen waren. Die Lösung wurde dekantiert und die geringen Mengen kristallinischer Substanz

1) Cf. E. Fischer, Ann. 236, 147 (1886).

näher untersucht. Sie erwiesen sich als unverbrauchte δ-Anisallaevulinsäure.

Kondensation von β-Toloylproprionsäure mit Isatin.



5 g Isatin wurden mit 7,5 g (Theorie 7,23 g) β-Toloylproprionsäure und mit 125 ccm 8 %iger Kalilauge 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die dunkelrote Lösung wurde zur Entfernung geringer Verunreinigung filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fiel ein Gemenge von Isatin und substituierter Cinchoninsäure aus. Dem Gemenge wurde durch Behandeln mit kaltem Ammoniak die Cinchoninsäure als Ammoniumsalz entzogen. Beim Ansäuern fiel die Säure kristallinisch aus. Sie erwies sich in allen üblichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Sie wurde daher nochmals in Alkali gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Zur Entfernung des anhaftenden Kristallwassers muß die Säure vor der Analyse längere Zeit auf 120° erhitzt werden. Schmp. 225°.

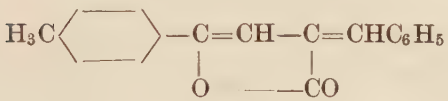
0,1836 g Sbst.: 0,4761 g CO_2, 0,0820 g H_2O.

$C_{19}H_{15}O_4N$. Ber.: C 71,00 H 4,71

Gef.: » 70,72 » 5,00.

II. 1-Benzal-3-tolyl-crotonlacton und verwandte Verbindungen.

1-Benzal-3-tolylcrotonlacton.



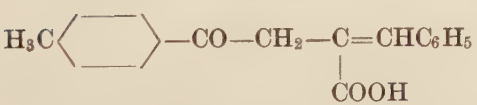
12,5 g toloylpropionsaures Natrium wurden mit 8 g Benzaldehyd und 30 g Essigsäureanhydrid am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildete sich ein fester gelber Kristallkuchen, der zur weiteren Reinigung des öfteren mit Alkohol ausgekocht wurde. Aus Azeton umkristallisiert, bildet das Lacton schöne, reingelbe Nadeln vom Schmp. 133—134°. Ausbeute 8,7 g.

0,1766 g Sbst.: 0,5315 g CO_2, 0,0877 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_2$. Ber.: C 82,41 H 5,38

Gef.: » 82,08 » 5,56.

α-Tolacyl-zimtsäure.



3 g 1-Benzal-3-tolylcrotonlacton wurden mit einer Lösung von 3 g wasserfreier Soda in 50 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol bis zum Eintritt einer klaren Lösung gekocht. Aus der hellbraunen Lösung wurde die Säure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt; aus etwa 60 %igem Alkohol kristallisiert die α-Tolacylzimtsäure in grauweißen Nadeln vom Schmp. 166—167°.

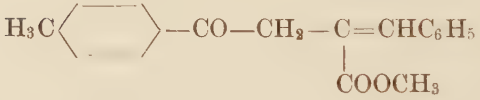
0,1857 g Sbst.: 0,5226 g CO_2, 0,0967 g H_2O.
$C_{18}H_{16}O_3$. Ber.: C 77,11 H 5,75
Gef.: » 76,77 » 5,83.

Tolacyl-zimtsäure (Darstellung 2).

5,3 g 1-Benzal-3-tolylcrotonlacton wurden in 30 ccm Methylalkohol suspendiert und mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 60 ccm Methylalkohol versetzt. Hierauf wurde ca. $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die heiße, rotbraune Lösung filtriert. Nach dem Erkalten fiel die Säure auf Zugabe von verdünnter Salzsäure kristallinisch aus. Aus 50 %igem Alkohol erhält man die α-Tolacylzimtsäure in rein weißen Nadeln vom Schmp. 166—167°.

0,1697 g Sbst.: 0,4780 CO_2, 0,0895 g H_2O.
$C_{18}H_{16}O_3$. Ber.: C 77,11 H 5,75
Gef.: » 76,82 » 5,90.

α-Tolacyl-zimtsäure-methylester.



4 g 1-Benzal-3-tolylcrotonlacton wurden in eine lauwarme Lösung von 5,35 g Natrium in 60 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach einigen Minuten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei, der sofort mit Wasser aufgenommen wurde. Aus der klaren Lösung schied sich der Ester auf Zugabe von stark verdünnter Salzsäure als schweres gelbliches Öl ab. Der Ester wurde mit Äther aufgenommen, der Auszug mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt und über Pottasche getrocknet. Bei langsamem Verdunsten schied sich der Ester kristallinisch ab. Aus Methylalkohol erhält man den Ester

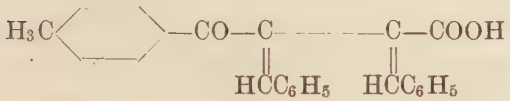
bei schneller Kristallisation in weißen Blättchen, beim allmählichen Verdunsten der Lösung in derben Kristallen vom Schmp. 78—79°.

0,1672 g Sbst.: 0,4746 CO_2, 0,0934 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber.: C 77,51 H 6,17

Gef.: » 77,41 » 6,25.

α, β-Dibenzal-β-toloyl-propionsäure.



2,6 g 1-Benzal-3-tolylcrotonlacton wurden in eine Lösung von 0,23 g Natrium und 35 ccm Alkohol eingetragen. Dazu wurden 1,1 g Benzaldehyd zugefügt und ca. 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wobei die Lösung klar blieb. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein zähes, gelbliches Öl aus, das wiederholt mit Wasser dekantiert und schließlich in wenig Methylalkohol gelöst wurde. Nach einiger Zeit schied sich die Säure in derben Prismen ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren den Schmp. 184—185° zeigten.

0,1813 g Sbst.: 0,5424 g CO_2, 0,0939 g H_2O.

$C_{25}H_{20}O_3$. Ber.: C 81,49 H 5,47

Gef.: » 81,59 » 5,79.

Reduktion des 1-Benzal-3-tolylcrotonlactons.

3 g 1-Benzal-3-tolylcrotonlacton wurden in alkoholischer Lösung nach Skita mit Palladiumchlorür und Wasserstoff geschüttelt. Die Reduktion nahm ziemlich viel Zeit in Anspruch. Beim Einengen der alkoholischen Lösung erhielt ich

eine Ölabscheidung. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Es ging sehr unscharf ein schweres, gelbes Öl über, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Sdp. 180—210° (14 mm).

0,1822 g Sbst.: 0,5380 g CO_2, 0,1302 g H_2O.

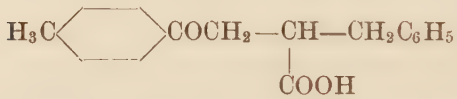
$C_{18}H_{18}O_2$. Ber.: C 81,16 H 6,82

$C_{18}H_{20}O_2$. Ber.: » 80,55 » 7,45

Gef.: » 80,53 » 7,99.

Wie die ungenauen Resultate der Analyse und der unscharfe Siedepunkt ergeben, lag kein reines Produkt vor. Es ist mir aber auch durch mehrfaches Destillieren im Vakuum nicht gelungen, ein reineres Produkt zu erzielen.

α-Tolacyl-hydrozimtsäure.



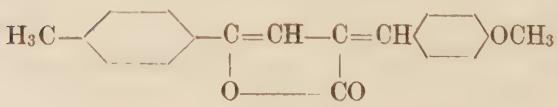
3,5 g α-Tolacylzimtsäure wurden mit 1,2 g Natriumbicarbonat neutralisiert und in wäßriger Lösung nach C. Paal mit kolloidalem Palladium im Wasserstoffstrome reduziert. Nach Beendigung der Absorption wurde die Säure ausgefällt und aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert. α-Tolacylhydrozimtsäure bildet weiße Blättchen vom Schmp. 120°.

0,1755 g Sbst.: 0,4928 g CO_2, 0,1059 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_3$. Ber.: C 76,56 H 6,43

Gef.: » 76,58 » 6,75.

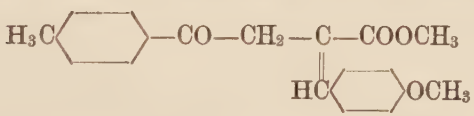
1-Anisal-3-tolylcrotonlacton.



5,5 g toloylpropionsaures Natrium wurden mit 7,5 g Anisaldehyl und 15 g Essigsäureanhydrid ca. 7 Stunden am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Der gelbe Kristallkuchen wurde zuerst mit Wasser, dann zweimal mit Alkohol ausgekocht. Aus Azeton umkristallisiert bildet das Lacton herrliche, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 168—169°. Ausbeute: 3,5 g umkristallisierte Substanz.

0,1921 g Sbst.: 0,5477 g CO_2, 0,0975 g H_2O
0,1151 g Sbst.: 0,3285 g CO_2, 0,0574 g H_2O
$C_{19}H_{16}O_3$. Ber.: C 78,04 H 5,52
Gef.: » 77,76 » 5,67
» 77,84 » 5,59.

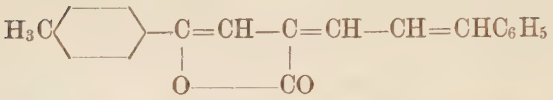
α-Tolacyl-p-metoxy-zimtsäure-methylester.



1,2 g 1-Anisal-3-tolylcrotonlacton wurden in 15 ccm Methylalkohol suspendiert und mit einer Lösung von 0,1 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol versetzt. Nach kurzer Zeit erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei. Auf Zugabe von Wasser trat milchige Abscheidung des Esters ein, die aber schon nach kurzer Zeit kristallinisch wurde. Der Ester wurde mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und über Pottasche getrocknet. Bei langsamem Verdunsten des Äthers schied sich der Ester kristallinisch ab. Aus Methylalkohol kristallisiert er in gelblich weißen Nadeln vom Schmp. 92°.

0,1684 g Sbst.: 0,4589 g CO_2, 0,0960 g H_2O.
$C_{20}H_{20}O_4$. Ber.: C 74,04 H 6,22
Gef.: » 74,32 » 6,39.

1-Cinnamal-3-tolyl-crotonlacton.



30,6 g toloylpropionsaures Natrium wurden mit 22 g Zimtaldehyd und 48 g Essigsäureanhydrid ca. 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der gelbrote Kristallkuchen wurde, um die Schmieren zu entfernen, des öfteren mit Methylalkohol ausgekocht. Das Lacton ist von gelbroter Farbe, schwer löslich in Eisessig und Äthylalkohol, praktisch unlöslich in Methylalkohol, löslich in Azeton, aus welchem es in leuchtend roten Nadeln vom Schmp. 180° erhalten wurde. Ausbeute: 24 g = 60 % der Theorie.

0,2573 g Sbst.: 0,7858 g CO_2, 0,1281 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_2$. Ber.: C 83,30 H 5,60

Gef.: » 83,29 » 5,57.

Reduktion des 1-Cinnamal-3-tolyl-crotonlactons.

3 g Lacton wurden in absolutem Alkohol suspendiert und mit 5 ccm einer 1 %igen Palladiumchlorürlösung (Schutzkolloid 5 ccm 1 %iger Gummiarabicumlösung) im Wasserstoffstrome geschüttelt. Infolge der geringen Löslichkeit des Lactons geht die Reduktion sehr langsam vor sich; erst nach 30—40stündigem Schütteln war die rote Farbe verschwunden, und ließ sich keine merkliche Wasserstoffaufnahme mehr konstatieren. Das Palladium wurde mit Kochsalz ausgefällt. Nach dem Einengen der alkoholischen Lösung schied sich ein gelbes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach Verjagen des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Es ging ein schweres Öl über, das mit Ligroin aufgenommen wurde. Nach etwa zweimonatelangem Stehen schied sich das reduzierte Lacton in derben Kristallen ab. Aus Ligroin oder

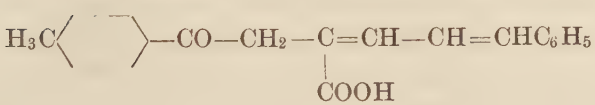
Alkohol kristallisiert es in derben weißen Nadeln vom Schmp. 57—58°. Es wurden drei Analysen ausgeführt; für jede wurde die Substanz aufs neue umkristallisiert und zwar für Verbrennung 1 und 2 aus Ligroin, für Verbrennung 3 aus 90 %igem Alkohol.

0,1992 g Sbst.: 0,5916 g CO_2, 0,1465 g H_2O
0,1937 » » 0,5757 » » 0,1421 » »
0,1230 » » 0,3657 » » 0,0906 » »

$C_{20}H_{22}O_2$. Ber.: C 81,58 H 7,54
$C_{20}H_{24}O_2$. » » 81,03 » 8,17
Gef.: » 81,00, 81,06, 81,08
» H 8,21, 8,23, 8,26.

Die Analysenzahlen stimmen gar nicht auf die für das reduzierte Lacton erwartete Formel $C_{20}H_{22}O_2$, wohl aber gut auf $C_{20}H_{24}O_2$. Es liegt ein Säurelacton vor, denn bei der Aufspaltung mit Soda bildet sich das Natriumsalz der erwarteten Oxysäure; beim Ansäuern erhält man, da bekanntlich die γ-Oxysäuren nicht beständig sind, das Lacton mit demselben Schmelzpunkt zurück. Das reduzierte Lacton entfärbte verdünnte $KMnO_4$-Lösung nicht; Brom wurde nicht addiert.

α-Cinnamal-β-toloyl-propionsäure.



3 g 1-Cinnamal-3-tolylcrotonlacton wurden mit 3 g wasserfreier Soda und 100 ccm 50 %igen Alkohols am Rückflußkühler bis zum Eintreten einer klaren Lösung gekocht. Darauf wurde die Säure mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt. α-Cinnamal-β-toloyl-propionsäure kristallisiert aus ab-

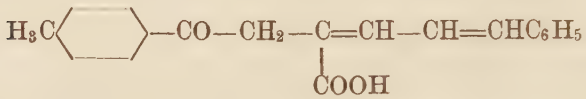
solutem Alkohol in feinen weißen Nädelchen vom Schmp. 132—133°.

0,2758 g Sbst.: 0,7894 g CO_2, 0,1462 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_3$. Ber.: C 78,39 H 5,93

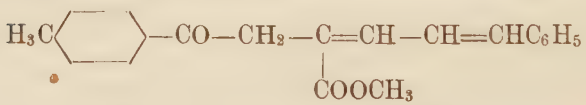
Gef.: » 78,06 » 5,93.

α-Cinnamal-β-toloyl-propionsäure (Darstellung 2).



3 g 1-Cinnamal-3-tolylcrotonlacton wurden in eine Lösung von 0,23 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol eingetragen und das Reaktionsgemisch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde die rote Lösung heiß filtriert und nach dem Erkalten die Säure ausgefällt. Nach einmaligem Umkristallisieren zeigte die Säure den richtigen Schmp. 132—133°.

α-Cinnamal-β-toloyl-propionsäure-methylester.



3 g 1-Cinnamal-3-tolylcrotonlacton wurden in eine Lösung von 0,23 g Natrium in 46 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach ein paar Minuten trat klare, orangefarbene Lösung ein, aus der etwa 200 ccm ½ n-Salzsäure ein schweres orangefarbenes Öl fällten. Es wurde mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und über Pottasche getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers blieb eine dunkelgelbe Kristallmasse zurück, die wiederholt aus Methylalkohol umkristallisiert, in feinen bei 102° schmelzenden Kristallnadeln erhalten wurde.

Die Nädelchen sind in dünner Schicht scheinbar weiß, in dichteren Lagen bei durchfallendem Lichte deutlich gelb.

0,1513 g Sbst.: 0,4360 g CO_2, 0,0854 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_3$. Ber.: C 78,71 H 6,29

Gef.: » 78,59 » 6,30.

Versuche, α-Cinnamal-β-toloyl-propionsäure direkt zu verestern.

5 g Säure wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol und 5 g konz. Schwefelsäure etwa zwei Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Zuerst trat Rückbildung des Lactons ein, das aber nach und nach in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein rotbraunes Harz zurück, aus dem sich weder mit Semikarbazid noch mit Phenylhydrazin eine kristallisierte Substanz isolieren ließ.

Die Säure wurde in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und mit der nötigen Menge Dimethylsulfat 2 Stunden lang geschüttelt. Auch hier erhielt man aus dem Ätherauszug nur harzige Produkte.

Rückbildung des 1-Cinnamal-3-tolylcrotonlactons aus der Säure.

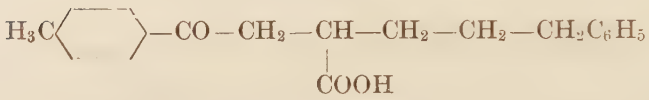
I. 0,3 g Säure wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure etwa 5 Minuten erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die rote Lösung in Wasser gegossen und das abgeschiedene Lacton abgesaugt. Aus Eisessig umkristallisiert, zeigte es den richtigen Schmp. 180°.

II. 3 g Säure wurden in 20 g Pyridin gelöst und 1,4 g Benzoylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Std. verschlossen stehen gelassen. Hierauf hatte sich das Lacton abgeschieden.

III. Desgleichen läßt sich das Lacton bei vorsichtigem Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt erhalten.

IV. Aus einer Eisessiglösung der Säure läßt sich das Lacton sowohl durch Eisessigchlorwasserstoff, als auch Eisessigbromwasserstoff ausfällen.

α-Tolacyl-δ-phenyl-valeriansäure.



5,5 g ungesättigte Säure wurden mit 1,2 g entwässerter Pottasche neutralisiert und in wäßriger Lösung mit kolloidalem Palladium im Wasserstoffstrome reduziert. Nach Beendigung der Reduktion wurde die neue Säure mit Salzsäure ausgefällt; aus Alkohol kristallisiert die Säure in weißen Nadeln. Schmp. 115 °.

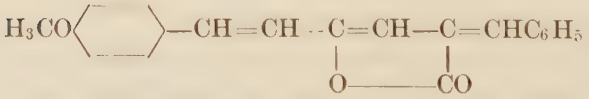
0,1707 g Sbst.: 0,4835 g CO_2, 0,1092 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_3$. Ber.: C 77,38 H 7,15

Gef.: » 77,25 » 7,16.

III. 1-Benzal-4-anisal-angelicalacton und verwandte Verbindungen.

1-Benzal-4-anisal-angelicalacton.



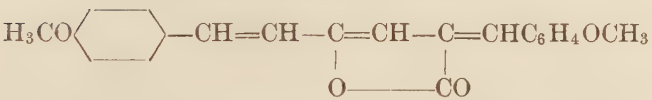
auf dem Wasserbade erwärmt. Der Kolbeninhalt erstarrte zu einem gelbroten Kristallkuchen. Zur Reinigung wurde 3 mal mit Alkohol aufgekocht. Das neue Lacton ist in Alkohol praktisch unlöslich, löslich in Eisessig und Azeton. Aus Azeton kristallisiert es in herrlichen orangegelben Kristallen vom Schmp. 160—161°.

0,1725 g Sbst.: 0,4977 g CO_2, 0,0854 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber.: C 78,91 H 5,30

Gef.: » 78,69 » 5,54.

1, 4-Dianisal-angelicalacton.



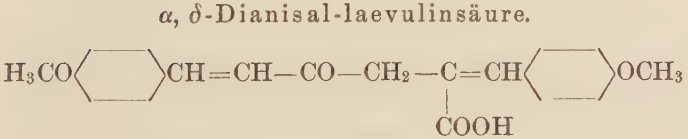
25 g δ-anisallaevulinsaures Natrium wurden mit 40 g Anisaldehyd und 35 g Essigsäureanhydrid 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der dunkelrote Kristallbrei wurde des öfteren mit Methylalkohol aufgekocht. Das Lacton kristallisiert aus Alkohol, Eisessig oder Azeton in feinen roten Nädelchen vom Schmp. 175°.

0,1757 g Sbst.: 0,4860 g CO_2, 0,0893 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_4$. Ber.: C 75,42 H 5,45

Gef.: » 75,44 » 5,69.

α, δ-Dianisal-laevulinsäure.



5 g 1, 4-Dianisal-angelicalacton wurden mit einer wäßrig alkoholischen Lösung von 5 g Soda in einer Kupferblase gekocht. Nachdem klare Lösung eingetreten war, wurde heiß

filtriert und der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Nach dem Erkalten wurde die Säure mit Salzsäure in braunen Flocken ausgefällt. Aus Alkohol kristallisiert die δ, α-Dianisal-laevulinsäure in hellgelben kleinen Kristallen vom Schmp. 188—189°. Ausbeute 3,8 g = etwa 65 % der Theorie.

0,1965 g Sbst.: 0,5148 g CO_2, 0,1005 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_3$. Ber.: C 71,56 H 5,56

Gef.: » 71,45 » 5,73.

Versuch, das 1, 4-Dianisal-angelicalacton mit Natriumalkoholat aufzuspalten.

3,5 g Lacton wurden mit einer Lösung von 0,6 g Natrium in 60 ccm Methylalkohol etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die tiefrote Lösung wurde angesäuert. Aus der Fällung ließ sich keine gut definierbare Substanz isolieren. Desgleichen führten die in der Kälte ausgeführten Versuche zu keinem Resultat. Die Hauptmenge des angewandten Lactons wurde bei diesem Versuche zurückgewonnen.

Rückbildung des 1, 4-Dianisal-angelicalactons aus der zugehörigen Säure.

I. 3,5 g α, δ-Dianisal-laevulinsäure wurden in 20 g Pyridin gelöst und mit 1,4 g Benzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde kurze Zeit mit einer kleinen Flamme erwärmt, und dann etwa 24 Stunden stehen gelassen. Das ausgeschiedene Lacton wurde abfiltriert und nach dem Umkristallisieren durch den Schmelzpunkt identifiziert.

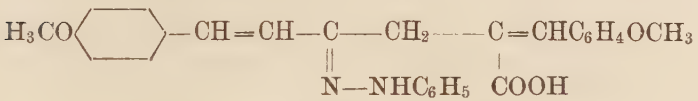
II. 0,5 g Säure wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid, dem man einen Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben hatte, gelinde erwärmt. Hierauf wurde in Wasser gegossen, um das

überschüssige Anhydrid zu zerstören. Das abfiltrierte Lacton zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

III. 0,5 g Säure wurden in einem weiten Reagensglase im Metallbade etwa $^1/_2$ Stunde auf 210—220° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die rote Schmelze aus Eisessig umkristallisiert. Das Lacton zeigte den Schmp. 175°.

IV. 0,5 g Säure wurden in 20 ccm Eisessig heiß gelöst und die Lösung heiß mit 20 ccm Eisessigbromwasserstoff versetzt. Hierauf wurde 12 Stunden stehen gelassen. Das Lacton hatte sich in reiner kristallinischer Form abgeschieden.

Phenylhydrazon der δ, α-Dianisal-laevulinsäure.



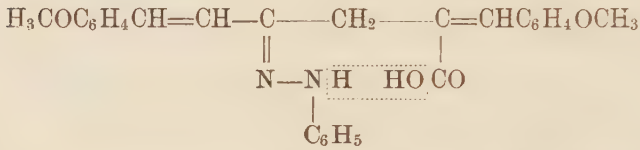
2 g Säure wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 2 g Phenylhydrazin versetzt. Hierauf wurde etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach längerem Stehen schied sich das Phenylhydrazon ab. Aus absolutem Alkohol erhält man es in gelblichweißen Kristallen vom Schmp. 194—196°.

0,2041 g Sbst.: 10,7 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{27}H_{26}O_4N_2$. Ber.: N 6,32 Gef.: N 6,20.

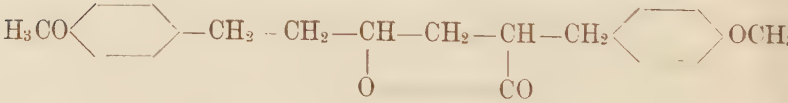
Das Phenylhydrazon wurde auch in alkoholischer Lösung dargestellt und erwies sich nach Schmelzpunkt und Habitus identisch mit dem aus Eisessiglösung gewonnenen Produkt. Es wurde auch das Semikarbazon der Säure dargestellt (Reagensglasversuch); aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert bildet es kleine Nädelchen vom Schmp. 174°.

Versuch, aus dem Phenylhydrazon durch intramolekulare Wasserabspaltung zum Pyridazinonderivat zu kommen.



Das Phenylhydrazon wurde kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht. Das überschüssige Anhydrid wurde mit Wasser zerstört. Der Rückstand, ein roter amorpher, in Ammoniak unlöslicher Körper, zeigte keine Kristallform. Auch durch Umkristallisieren war der Körper nicht zum Kristallisieren zu bringen. Nach kurzem Stehen im Vakuumexsiccator verharzte er.

1, 4-Dianisyl-γ-oxy-valeriansäure-lacton.



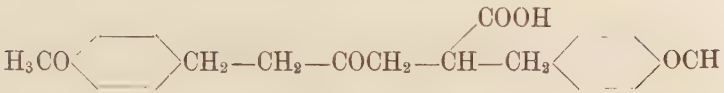
Das ungesättigte Lacton wurde in alkoholischer Suspension nach Skita reduziert. Die Reduktion verlief schneller als beim 1-Cinnamal-3-tolyl-crotonlacton. Das Palladium wurde mit konz. Kochsalzlösung ausgefällt und abfiltriert. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Aus Ligroin kristallisiert das reduzierte Lacton in rein weißen Kristallen vom Schmp. 68—69°.

0,1813 g Sbst.: 0,4907 g CO_2, 0,1178 g H_2O.

$C_{21}H_{24}O_4$. Ber.: C 74,09 H 7,11

Gef.: » 73,82 » 7,27.

δ, α-Dianisyl-laevulinsäure.

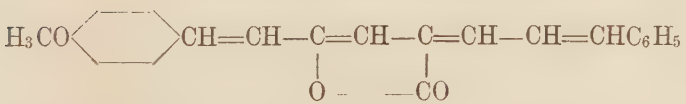


2 g ungesättigte Säure wurden in 60 ccm Alkohol suspensiert und mit einer Palladiumchlorürlösung nach Skita reduziert. Nach Beendigung der Reduktion, die sehr glatt verlief, hatte sich die reduzierte Säure z. T. schon kristallinisch abgeschieden. Das Palladium wurde in der Wärme durch etwas Mineralsäure ausgefällt, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Im Kolben blieb ein klebriger gelbweißer Körper zurück, der nach kurzer Zeit fest wurde. Aus 80-%igem Alkohol kristallisiert die Säure in reinweißen Kristallen vom Schmp. 133—134°.

0,1535 g Sbst.: 0,3967 g CO_2, 0,0905 g H_2O.
0,1134 » » 0,2944 » » 0,0678 » »

$C_{21}H_{24}O_5$. Ber.: C 70,75 H 6,79
Gef.: » 70,48 » 6,57
» 70,80 » 6,70.

1-Cinnamal-4-anisal-angelicalacton.



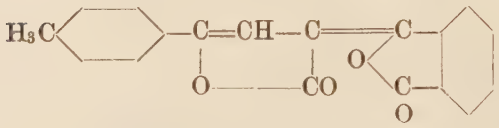
Die Kondensation wurde in der schon des öfteren beschriebenen Weise ausgeführt. Das Lacton wurde in siedendem Chloroform gelöst und mit Äthylalkohol in roten flimmernden Blättchen vom Schmp. 186—187° ausgefällt.

0,1823 g Sbst.: 0,5327 g CO_2, 0,0944 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_3$. Ber.: C 79,96 H 5,50
Gef.: » 79,69 » 5,79.

IV. Kondensation der β-p-Toloylpropionsäure und der δ-Anisallaevulinsäure mit Phtalsäureanhydrid.

1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton.



10 g toloylpropionsaures Natrium wurden mit 7,4 g Phtalsäureanhydrid und 20 g Essigsäureanhydrid etwa 7 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch erstarrte zuerst farblos, färbte sich dann nach und nach rot, verflüssigte sich und erstarrte schließlich zu einem gelbroten Kristallkuchen. Zur Entfernung beigemengter Schmieren wurde dreimal mit Alkohol aufgekocht. Das Lacton erwies sich in den meisten organischen Lösungsmitteln als praktisch unlöslich, gut löslich ist es im heißen Nitrobenzol, aus dem es mit heißem Eisessig ausgefällt werden kann. Auf diese Weise erhält man das Lacton in rein gelben Nädelchen vom Schmp. 254—255°.

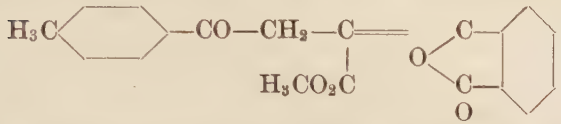
0,2005 g Sbst.: 0,5491 g CO_2, 0,0719 g H_2O.

$C_{19}H_{12}O_4$. Ber.: C 74,97 H 3,98

Gef.: » 74,69 » 4,01.

1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton nach der Methode von Joh. Thiele mit Soda in der schon des öfteren beschriebenen Weise aufzuspalten, gelang nicht. Es wurden nur unerquickliche Schmieren erhalten.

α-Phtaliden-β-toloylpropionsaures Methyl.



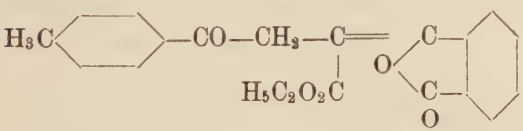
3 g 1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton wurden in eine lauwarme Lösung von 0,23 g Natrium in 69 ccm Methylalkohol eingetragen und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch erstarrte in gelblich seidenglänzenden Nadeln. Nach dem Erkalten wurde mit 45 ccm Wasser und 15 ccm $^1/_1$ n-Salzsäure versetzt. Dabei fiel eine klebrige gelbe Masse aus, die am nächsten Morgen zu einem gelben Pulver zerfallen war. Aus Methylalkohol erhält man es in orangegelben Blättchen vom Schmp. 140 °. Kocht man längere Zeit, so entsteht ein schwerlösliches, gelbes Kristallpulver. Schmilzt man den Körper vorsichtig im Reagensglase, so entweichen Methylalkoholdämpfe, und es hinterbleibt ein noch nicht näher untersuchtes, in Eisessig schwer lösliches Produkt.

0,1706 g Sbst.: 0,4455 g CO_2, 0,0761 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_5$. Ber.: C 71,40 H 4,80

Gef.: » 71,27 » 4,99.

α-Phtaliden-β-toloylpropionsaures Äthyl.



3 g Phtalid wurden in eine lauwarme Lösung von 0,23 g Natrium in 69 ccm Äthylalkohol eingetragen und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und die Lösung von geringen

Verunreinigungen abfiltriert. Hierauf wurde angesäuert und 24 Stunden stehen gelassen. Die anfänglich milchige Trübung hatte sich dann zu einem rotgelben Niederschlag verdichtet. Das Reaktionsprodukt wurde in Azeton gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Man erhält es so in gelben Kristallblättchen vom Schmp. 125—126°. Bei weiterem Erhitzen über den Schmelzpunkt wird die Verbindung wieder fest. Kocht man die alkoholische Lösung des Körpers längere Zeit, so erhält man Kristalle vom Schmp. 223—224°.

0,2152 g Sbst.: 0,5661 g CO_2, 0,1027 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_5$. Ber.: C 71,97 H 5,18

Gef.: » 71,74 » 5,34.

α-Phtaliden-β-toloylpropionsaures Methyl (Darstellung mit 2 Mol. Natriummethylat).

6 g Phtalid wurden in eine lauwarme Lösung von 1 g Natrium in 90 ccm Methylalkohol eingetragen. Der Kolbeninhalt erstarrte sofort zu einem gelben Kristallbrei, der nach $1^1/_2$ stündigem Stehen abgesaugt und in 200 ccm heißem Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde filtriert und nach dem Erkalten angesäuert. Es fiel ein Harzklumpen aus, der mit Methylalkohol aufgekocht wurde. Der Rückstand wurde in Azeton gelöst und mit Methylalkohol versetzt. Aus dieser Lösung kristallisiert der Körper in 2 Modifikationen: hellgelbe Prismen und dunkelgefärbte, derbe Kristalle. Beide Modifikationen zeigen denselben Schmp. 139—140°.

0,1767 g Sbst.: 0,4642 CO_2, 0,0757 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_5$. Ber.: C 71,40 H 4,80

Gef.: » 71,65 » 4,79.

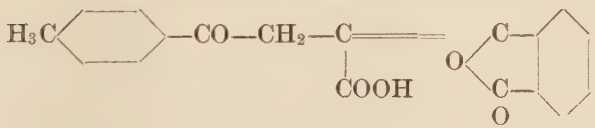
α-Phtaliden-β-toloylpropionsaures Äthyl (Anwendung von einem Überschuß von Natriumäthylat).

3 g Phtalid wurden in eine lauwarme Lösung von 1 g Natrium in 90 ccm Äthylalkohol eingetragen. Der Kolbeninhalt erstarrte sofort zu einem Kristallbrei. Nach 1½ Std. Stehen wurde abgesaugt und die hellgelben Nadeln in 250 ccm heißem Wasser gelöst, filtriert und nach dem Erkalten angesäuert. Das ausgeschiedene Produkt gab beim Erkalten dunkelgelbe Kristallblättchen vom Schmp. 131—132°.

0,1994 g Sbst.: 0,5261 g CO_2, 0,0946 g H_2O
0,1848 » » 0,4865 » » 0,0850 » »

$C_{21}H_{18}O_5$. Ber.: C 71,97 H 5,18
Gef.: » 71,95 » 5,31
» » 71,90 » 5,15.

α-Phtaliden-β-toloylpropionsäure.



1½ g α-Phtaliden-β-toloylpropionsaures Äthyl wurden mit 1½ g Ätznatron, gelöst in 150 ccm wäßrigem Alkohol, am Rückflußkühler gekocht. Der Kolben füllte sich bald mit gelben Kristallnadeln. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und der Rückstand in Wasser gelöst. Es trat klare Lösung ein. Beim Ansäuern fiel ein ganz einheitlich aussehender Körper aus, der aus Äthylalkohol umkristallisiert wurde. Der Körper beginnt bei 174° zusammenzusintern und ist bei 203° geschmolzen.

0,1989 g Sbst.: 0,5165 g CO_2, 0,0729 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O_5$. Ber.: C 70,78 H 4,38
Gef.: » 70,82 » 4,10.

Bildung eines Körpers $C_{19}H_{12}O_4$ vom Schmp. 226°.

1,5 g Phtaliden-β-toloylpropionsaures Äthyl wurden mit 5 ccm Alkohol durchfeuchtet und mit einer Lösung von 1,5 g Ätznatron in 25 ccm Wasser auf freier Flamme erwärmt. Zuerst trat klare Lösung ein, hierauf schieden sich gelbe Nadeln ab. Es wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten angesäuert. Es fiel ein flockiger Niederschlag aus. Er wurde in Alkohol gelöst, erlitt aber beim Einengen seiner alkoholischen Lösung eine Veränderung. Zuerst fielen geringe Mengen eines roten Pulvers aus (das nicht näher untersucht wurde), dann schieden sich gelbe Nadeln aus, die sich weder in Azeton noch in Alkohol lösten. Aus Chloroform erhält man den Körper in metallbraunen Blättchen vom Schmp. 226°.

0,1199 g Sbst.: 0,3317 CO_2, 0,0428 g H_2O
0,1185 » » 0,2246 » 0,0467 » »

$C_{19}H_{12}O_4$. Ber.: C 74,97 H 3,98
Gef.: » 75,47 » 3,99
» » 74,71 » 4,41.

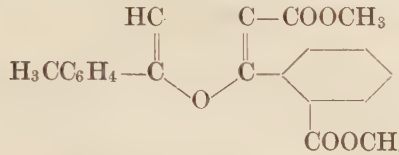
Bildung von $C_{19}H_{12}O_4$ durch Behandlung von 1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton mit Natriumäthylat.

12,2 g Lacton wurden in einer Lösung von 3,4 g Natrium in 80 ccm Äthylalkohol eingetragen und 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen und angesäuert. Aus dem ausgefallenen Produkt wurde ein Körper vom Schmp. 224—225° isoliert.

0,1450 g Sbst.: 0,3942 g CO_2, 0,0532 g H_2O.

$C_{19}H_{12}O_4$. Ber.: C 74,97 H 3,98
Gef.: » 74,18 » 4,10.

α_1-Tolyl-α-o-carboxylphenyl-β-furancarbonsäure-dimethylester.



½ g α-Phtaliden-β-toloylpropionsäure wurden mit 5 ccm Methylalkohol und ½ ccm konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht, bis sie sich völlig gelöst hatten. Nach dem Erkalten schieden sich weiße Kristalle ab, die abgesaugt und mit verdünnter Sodalösung behandelt wurden. Aus Methylalkohol kristallisiert der Ester in sternförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 102°.

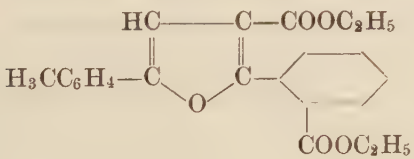
14,53 g Sbst.: 0,3819 g CO_2, 0,0654 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_5$. Ber.: C 71,97 H 5,18

Gef.: » 71,68 » 5,04.

Derselbe Ester wird auch erhalten, wenn man 2 g 1-Phtaliden-3-tolylcrotonlacton mit 15 ccm Methylalkohol und 1½ ccm konz. Schwefelsäure am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 4 Tagen ist die gesamte Menge des Lactons quantitativ in den Ester übergeführt.

Diäthylester der α_1-Tolyl-α-o-carboxy-phenyl-β-furan-carbonsäure.



3,5 g α-Phtaliden-β-toloylpropionsaures Methyl wurden in 35 ccm Äthylalkohol und 3,5 ccm konz. Schwefelsäure am

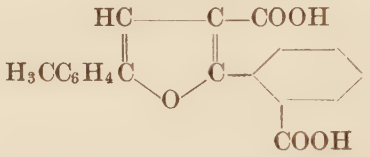
Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich nach längerem Stehen der Ester in derben Kristallen ab. Aus Äthylalkohol erhält man den Ester in weißen Nadeln vom Schmp. 76—77°.

0,1961 g Sbst.: 0,5226 g CO_2, 0,1003 g H_2O.

$C_{23}H_{22}O_5$. Ber.: C 72,98 H 5,86

Gef.: » 72,68 » 5,72.

α_1-Tolyl-α-o-carboxyphenyl-β-furancarbonsäure.



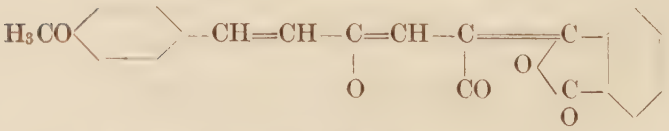
1 g Äthylester wurde mit 1 g Ätznatron und 40 ccm wäßrigem Alkohol auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung erwärmt. Hierauf wurde der Alkohol verjagt und die Säure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man die Säure in großen, wohlausgebildeten harten, farblosen Kristallen vom Schmp. 268°.

0,1912 g Sbst.: 0,4983 g CO_2, 0,0772 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O_5$. Ber.: C 70,78 H 4,38

Gef.: » 71,07 » 4,52.

1-Phtaliden-4-anisalangelicalacton.



13 g δ-anisallaevulinsaures Natrium wurden mit 7,4 g Phtalsäureanhydrid und 15 g Essigsäureanhydrid etwa 6 Std.

auf dem Wasserbade erwärmt. Der dunkelrote Kristallkuchen wurde des öfteren mit Alkohol, zum Schluß noch mit Eisessig ausgekocht. Das Lacton ist in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Essigester ist es etwas löslich, gut löslich im siedenden Nitrobenzol, aus dem man es mit Eisessig ausfällen kann. Aus Essigester kristallisiert das Lacton in herrlichen, violetten, metallisch glänzenden Blättchen, vom Schmp. 255°.

0,1671 g Sbst.: 0,4456 g CO_2, 0,0650 g H_2O.

$C_{21}H_{14}O_5$. Ber.: C 72,81 H 4,08

Gef.: » 72,73 » 4,35.

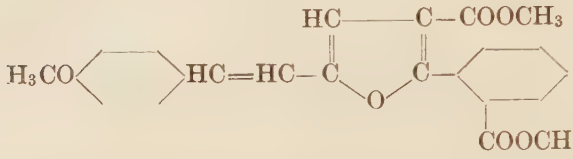
Versuch, das Lacton mit Soda aufzuspalten.

1,5 g 1-Phtaliden-4-anisal-angelicalacton wurden mit $1^1/_2$ g Soda und 60 ccm wäßrigem Alkohol gekocht, bis klare Lösung eingetreten war. Beim Ansäuern fielen nur harzige Produkte aus, mit denen sich nichts anfangen ließ.

Versuch, das Lacton mit Natriumalkoholat aufzuspalten.

1,8 g Lacton wurden mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in 30 ccm Äthylalkohol versetzt und etwa $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der dunkelroten Lösung fielen bei Zugabe von Säure nur Schmieren aus. Beim Arbeiten in der Kälte bleibt das Lacton unangegriffen.

α, p-Methoxystyryl-α, o-carboxyphenyl-β-furan-carbonsäuredimethylester.



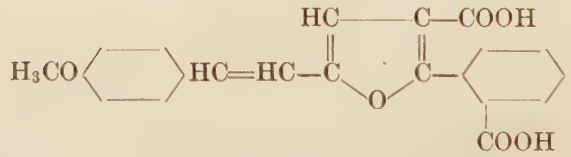
3 g Lacton wurden mit 15 ccm Methylalkohol und 1½ ccm konz. Schwefelsäure mehrere Tage am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem braunen Reaktionsgemisch ließen sich neben vielen Schmieren durch häufiges Umkristallisieren aus Methylalkohol gelblich weiße Kristalle des Dimethylesters vom Schmp. 110—111° isolieren.

0,1987 g Sbst.: 0,5104 g CO_2, 0,0920 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O_6$. Ber.: C 70,36 H 5,14

Gef.: » 70,05 » 5,21.

α, p-Methoxystyryl-α, o-carboxyphenyl-β-furan-carbonsäure.



Die Säure wurde aus dem Ester nach der üblichen Verseifungsmethode gewonnen. Aus Methylalkohol umkristallisiert, bildet die Säure rein weiße Kristalle vom Schmp. 254—255°,

0,0957 g Sbst.: 0,2416 g CO_2, 0,0408 g H_2O.

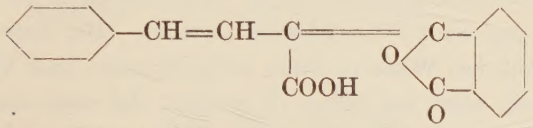
$C_{21}H_{16}O_6$. Ber.: C 69,21 H 4,43

Gef.: » 68,85 » 4,76.

V. Kondensation von Phenylisocrotonsäure mit Phtalsäureanhydrid.

Die Phenylisocrotonsäure wurde nach den Angaben von Fittig und Jayne[1]) dargestellt und zeigte den in der Literatur verlangten Schmelzpunkt.

α-Phtaliden-γ-phenylisocrotonsäure.



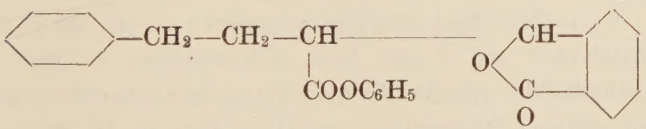
5,8 g phenylisocrotonsaures Natron wurden mit 5 g Phtalsäureanhydrid und 15 g Essigsäureanhydrid ca. 16 Stunden am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Es hatte sich ein fester gelber Kristallkuchen gebildet, der zuerst mit Wasser, dann des öfteren mit Alkohol ausgekocht wurde. Aus siedendem Eisessig kristallisiert die Säure in zitronengelben Nadeln vom Schmp. 252°. Ausbeute: 5,7 g = 60 % der Theorie.

0,1957 g Sbst.: 0,5293 g CO_2, 0,0767 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber.: C 79,95 H 4,14

Gef.: » 79,67 » 4,38.

α-Phtalidyl-γ-phenyl-buttersäure-äthylester.



2 g α-Phtaliden-γ-phenylisocrotonsäure wurden mit einer Lösung von 0,6 g Natriumbicarbonat in 75 ccm Wasser neutralisiert. Die wäßrige Suspension des schwerlöslichen Natrium-

1) Ann. 216, 99.

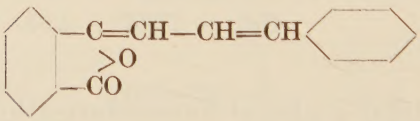
salzes wurde hierauf nach C. Paal mit kolloidalem Palladium im Wasserstoffstrome geschüttelt, bis keine Absorption mehr zu beobachten war. Hierauf wurde angesäuert und die ölig abgeschiedene Säure mit Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein schweres gelbes Öl zurück, das auch nach langem Stehen keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Da sich bei einer Destillation im Vakuum zu große Substanzverluste erwarten ließen, wurde die Säure mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure verestert. Der Ester wurde in der üblichen Weise in Äther aufgenommen; nach Verjagen des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das nach einmaliger Destillation im Vakuum kristallinisch erstarrte. Aus Ligroin erhält man den Ester in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 68—69°.

0,1380 g Sbst.: 0,3750 g CO_2, 0,0794 g H_2O.

$C_{20}H_{20}O_4$. Ber.: C 74,04 H 6,23

Gef.: » 74,11 » 6,44.

1-Phenyl-3-phtaliden-Δ^1-propen.



4 g α-Phtaliden-γ-phenylisocrotonsäure wurden mit 20 ccm Äthylalkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure 2 Tage am Rückflußkühler gekocht (die Abspaltung des Carboxyls ist nach einer späteren Beobachtung von Herrn Prof. Dr. W. Borsche schon in etwa 3—4 Stunden beendigt). Schon in der Wärme hatten sich dabei gelbe Kristalle abgeschieden, deren Menge beim Erkalten noch merklich zunahm. Der gelblich weiße Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat in verdünnte Sodalösung gegossen, wobei sich aber kaum noch etwas ab-

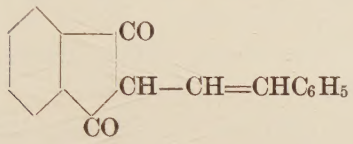
schied. Der Körper ist schwer löslich in Methylalkohol, aus dem man ihn beim Umkristallisieren in gelblich weißen Kristallbüscheln vom Schmp. 143—144° bekommt.

0,1521 g Sbst.: 0,4573 g CO_2, 0,0698 g H_2O.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber.: C 82,20 H 4,87

Gef.: » 82,00 » 4,87.

2-Styryl-1, 3-diketohydrinden.



1 g 1-Phenyl-3-phtaliden-Δ^1-propen wurden mit 20 ccm Methylalkohol aufgeschlemmt und mit 1 g einer 10 %igen Natriummethylatlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, es trat karminrote Lösung ein; nach Verjagen des Alkohols wurde mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fiel ein violett gefärbter Niederschlag aus, der aus Methylalkohol umkristallisiert, in feinen, rötlichweißen, an Eisblumen erinnernden Kriställchen erhalten wurde. Schmp. 162°.

0,1384 g Sbst.: 0,4158 g CO_2, 0,0580 g H_2O.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber.: C 82,20 H 4,87

Gef.: » 81,90 » 4,68.

Lebenslauf.

Am 20. Oktober n. St. 1887 wurde ich, Georg Heimbürger, auf dem Gute meines Vaters Ssuida, Gouvernement St. Petersburg, Rußland, geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Gymnasium der deutschen Kirchenschule zu St. Annen in St. Petersburg, das ich im Juni 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Meine Studien habe ich ausschließlich in Deutschland absolviert.

Vom Herbst 1906 bis zum Frühling 1909 war ich an der technischen Hochschule in Darmstadt immatrikuliert. Im Mai 1909 bezog ich die Universität München, die ich im Frühling 1912 wieder verließ, um meine Studien in Göttingen abzuschließen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren:

Darmstadt: Goldstein, Graefe, Finger, Klemm, Kolb, Koehler, Lepsius, v. Roessler, Schenck, Staedel, Zeissig.

München: v. Baeyer, Dieckmann, Dimroth, v. Groth, Hofmann, Prandtl, Schlenk, Wieland.

Göttingen: Borsche, A. Koch, Riecke, Sielisch, Tammann, Wallach.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu stetem Dank verpflichtet.